

51

Int. Cl. 2:

C 22 B 1-00

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES PATENTAMT

DT 24 27 158 A1

11

# Offenlegungsschrift 24 27 158

21

Aktenzeichen: P 24 27 158.7-24

22

Anmeldetag: 4. 6. 74

43

Offenlegungstag: 11. 12. 75

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung: Behandlung von Kupfereisensulfiden

71

Anmelder: Pennzoil Co., Houston, Tex. (V.St.A.)

74

Vertreter: Ruschke, H., Dr.-Ing.; Ruschke, O., Dipl.-Ing.; Ruschke, H.E., Dipl.-Ing.;  
Pat.-Anwälte, 1000 Berlin u. 8000 München

72

Erfinder: Sardisco, John B., Shreveport, La. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

2427158

PATENTANWÄLTE

Dr. - Ing. HANS RUSCHKE

Dipl. - Ing. OLAF RUSCHKE

Dipl. - Ing. HANS E. RUSCHKE

Pennzoil Company, Houston, Texas, V. St. A.

---

Behandlung von Kupfereisensulfiden

---

Die Erfindung bezieht sich in allgemeiner Hinsicht auf hydrometallurgische Verfahren zur Herstellung von metallischem Kupfer aus Kupfereisensulfiderzkonzentraten. Im spezielleren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Behandlung von Kupfereisensulfiden, um die Sulfide für die hydrometallurgische Verarbeitung empfindlicher bzw. zugänglicher zu machen. Gemäß der Erfindung werden Chalkopyrit und andere Kupfereisensulfide mit Schwefeldampf umgesetzt, um diese Sulfide in andere Verbindung umzuwandeln, die leichter ausgelaugt werden können.

In den letzten Jahren haben sich die Vertreter der Öffentlichkeit und der Regierung in zunehmenden Maße mit den Verschlechterungen der Umwelt beschäftigt. In dem westlichen Teil der Vereinigten Staaten von Amerika werden Kupferschmelzhütten, in denen Kupfererzkonzentrate verarbeitet werden, als eine Hauptquelle für eine Luftverschmutzung angesehen. Von diesen Schmelzhütten werden

509850/0618

Gasströme abgelassen, die teilchenförmiges Material und Schwefeloxide enthalten.

Schwefeloxide, die, wie festgestellt worden ist, sehr schwer zu beherrschen sind, entstehen durch das Schmelzen schwefelhaltiger Erze. Obwohl Kupfer in verschiedenen anderen Formen in der Natur vorkommt, wie z. B. als gediegenes Kupfer und als Kupferoxide, -carbonate und -silikate, bestehen die Hauptkupferquellen aus Kupfereisensulfidablagerungen geringen Qualitätsgrads, wobei das Hauptkupfermineral Chalkopyrit ist.

Anstelle des Versuches, das Entströmen von luftverunreinigenden Stoffen, wie z.B. Schwefeloxide, einzudämmen oder in bestimmte Bahnen zu lenken, wenn diese Stoffe einmal gebildet worden sind, stellen hydrometallurgische Verfahren einen alternativen Weg dar, die Bildung von Luftverunreinigungen zu vermeiden. Vor einiger Zeit ist festgestellt worden, daß beim Auslaugen von Kupfersulfidmineralien das Kupfer in fester elementarer Form gewonnen werden kann. Dieses steht im Gegensatz zu den gegenwärtigen Schmelz- oder pyrometallurgischen Verfahren, bei denen der Schwefel durch Oxidation der Mineralien bei erhöhten Temperaturen entfernt wird, wobei sich Schwefeloxide bilden.

Zur Zeit ist die Hydrometallurgie in der Kupferindustrie im allgemeinen beschränkt auf die Behandlung der leichter auslaugbaren Kupferoxiderze und gediegenen Kupferablagerungen. Abgesehen von dem Auslaugen von Abraumhalden von Kupfersulfidbergwerksbetrieben ist die Hydrometallurgie nicht allgemein bei Sulfidmineralien im industriellen Maßstab angewendet worden. Bei diesen begrenzten Anwendungen hydrometallurgischer Verfahren sind die üblichsten verwendeten Auslaugmittel Schwefelsäure und Eisensulfate.

Es ist festgestellt worden, daß von den Kupfersulfidmineralien Chalkopyrit, der das Hauptkupfermineral in den Vereinigten Staaten von Amerika ist, am meisten einer Behandlung nach hydrometallurgischen Verfahren widersteht. Die für die Behandlung von Chalkopyrit entwickelten Verfahren haben den Nachteil, daß nur

wenig Kupfer aus dem Erz gewonnen wird. Einige Verfahren ermöglichen die Gewinnung einer erheblichen Menge des in dem Erz vorhandenen Kupfers, aber nur wenn der Auslaugprozess für mehrere Stunden durchgeführt wird, was vom wirtschaftlichen Standpunkt aus unerwünscht ist. Ein weiteres Problem bei der Aufarbeitung von Kupfereisensulfiderzen ist durch das gleichzeitige Lösen von Eisen gegeben, das in den Kupfergewinnungsstufen als Verunreinigung wirkt.

Ein Versuch, Kupfereisensulfide zu bilden, die dem hydro-metallurgischen Verfahren zugänglicher sind, ist in der US - Patentschrift 3 459 535 (1969, Vizsolyi u. a.) beschrieben. Obwohl das in der US'- Patentschrift beschriebene Verfahren zu einer verbesserten Kupfergewinnung in kürzeren Zeitspannen führt, scheint es im Hinblick auf die ansatzweise Verfahrensweise die relativ lange Reaktionszeit, die bei der Handhabung des Materials auftretenden Schwierigkeiten und das Unvermögen, hohe Kupferausbeuten in kürzeren Zeitspannen zu erhalten, für eine industrielle Anwendung nicht geeignet zu sein.

Es ist gefunden worden, daß die Schwierigkeiten der bekannten Verfahren beseitigt werden können, wenn Kupfereisensulfiderz-konzentrate mit Schwefeldampf behandelt werden, wodurch andere Kupfereisensulfide gebildet werden, die durch übliche Auslaugmittel, wie z. B. Schwefelsäure-Sauerstoff-Lösungen, Schwefelsäure-Eisen-III-sulfat-Lösungen und Eisen-III-chlorid- und / oder Kupfer-II-chlorid-Lösungen, leichter ausgelaugt werden können. Dieses Sulfidierungsverfahren (sulfidizing process), das bis zu einem vollständigen Ablauf nur 6 Minuten benötigt, wird vorzugsweise bei einer Temperatur in dem Bereich von etwa 460 bis etwa 500°C und einem Schwefeldampfpartialdruck von etwa 200 bis etwa 760 mm Hg durchgeführt.

Bei der angegebenen Behandlung von Chalkopyrit ist das Hauptprodukt durch Röntgenbeugungsbilder als x-Bornit identifiziert worden. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen ist Idait (im allgemeinen als  $\text{Cu}_5\text{FeS}_6$  definiert gebildet worden. Ein Gegenstand

der Erfindung ist die Entwicklung eines industriellen Verfahrens zur Bildung dieser beiden relativ seltenen Mineralien.

Der Hauptvorteil, der bei der Umsetzung des Erzkonzentrats mit Schwefeldampf anstelle von flüssigem Schwefel erzielt wird, liegt in der physikalischen Form des Produkts. Wenn Schwefeldampf benutzt wird, fällt das Produkt in Korn- oder Pulverform an, während Brocken oder große Stücke von dem Produkt gebildet werden, wenn flüssiger Schwefel als Ausgangsmaterial verwendet wird. Die Bildung eines körnigen Produkts, das ohne weitere Behandlung leicht ausgelaugt werden kann, ermöglicht die Durchführung des Sulfidierungsverfahrens in kontinuierlicher Form. Demgegenüber begrenzt die Bildung eines Produkts in relativ großen Stücken, wenn das Erzkonzentrat mit flüssigem Schwefel umgesetzt wird, die Durchführung des Verfahrens. Diese großen Stücke neigen dazu, an den Seiten des Behälters zu kleben und lassen sich schwierig entfernen. Außerdem müssen diese großen Stücke zu einer feinen Teilchengröße zerkleinert werden, bevor sie in wirksamer Weise in einer relativ kurzen Zeitspanne ausgelaugt werden.

Es ist gefunden worden, daß durch Behandlung von Chalkopyrit mit Schwefeldampf so viel wie 98,5 % des Kupfers in dem Chalkopyrit durch Auslaugen mit Schwefelsäure-Sauerstoff-Lösungen in einer so kleinen Zeitspanne wie 2 Stunden gewonnen werden können. Wenn eine Eisen-III-chlorid- und Kupfer-II-chlorid-Lösung als Auslaugmittel benutzt wird, haben Auslaugteste ergeben, daß 98,8 % des Kupfers in nur 15 Minuten in Lösung gehen. Außerdem wird während des Auslaugens des Reaktionsprodukts von dem Sulfidierungsverfahren sehr wenig von dem als Pyrit vorhandenen Eisen durch die Auslauglösung angegriffen, und zwar unabhängig davon, ob eine Sulfat- oder eine Chloridlösung benutzt wird.

Bei der Suche nach einer größtmöglichen Gewinnung von Kupfer ist gefunden worden, daß Pyritkristalle häufig ein völliges Freiliegen des Kupfereisensulfids gegenüber der Auslauglösung verhindern und dadurch ein Löslichwerden des Kupfers in dem Sulfidmate-

rial unterbinden. Zur Erhöhung der Kupfergewinnung auf über 99 % kann, wie gefunden worden ist, der Rückstand von dem ersten Auslaugen des x-Bornits oder Idaits zu einer Teilchengröße von mindestens etwa unter 0,074 mm (minus 200 mesh) zerkleinert werden, wodurch die Pyritkristalle "weggebrochen" werden und restliche Kupfereisensulfide gegenüber der Auslauglösung freigelegt werden.

Die Erfindung schlägt bei der Aufbereitung von Kupfereisensulfiderzkonzentraten für die hydrometallurgische Herstellung von metallischem Kupfer ein Verfahren zur Umwandlung der Kupfereisensulfide in den Erzkonzentraten in ein einem Auslaugen zu - gänglicheres Material vor, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Schwefeldampf den Erzkonzentraten unter Bildung von x-Bornit umgesetzt wird.

Die Erfindung schlägt außerdem ein Verfahren für die hydrometallurgische Herstellung von metallischem Kupfer aus Kupfereisensulfiderzkonzentraten vor, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- (a) Schwefeldampf mit den Erzkonzentraten unter Bildung eines hauptsächlich aus x-Bornit und Pyrit bestehenden Reaktionsprodukts umgesetzt wird,
- (b) das Reaktionsprodukt von der Stufe (a) mit einer Schwefelsäurelösung unter oxidierenden Bedingungen, so daß der größte Teil des Kupfers in dem Reaktionsprodukt löslich gemacht wird, ausgelaugt wird,
- (c) der feste Rückstand von der Stufe (b) zu einer Teilchengröße von mindestens etwa unter 0,074 mm (minus 200 mesh) zerkleinert wird,
- (d) der zerkleinerte Rückstand von der Stufe (c) mit einer Schwefelsäurelösung unter oxidierenden Bedingungen, um im wesentlichen das gesamte Restkupfer in dem Reaktionsprodukt der Stufe (a) löslich zu machen, ausgelaugt wird,
- (e) die das löslich gemachte Kupfer enthaltende Lösung oxidiert wird, so daß Eisen aus der Lösung ausfällt, und

(f) die Lösung, aus der das Eisen ausgefällt worden ist, unter Bildung von metallischem Kupfer und Regenerierung von Schwefelsäurelösung für eine Wiederverwendung bei den Auslaagestufen elektrolysiert wird.

Einzelne Merkmale der Erfindung sind der nachfolgenden Beschreibung und den dazugehörigen Zeichnungen zu entnehmen. In den Zeichnungen

- ist die Figur 1 eine Querschnittsdarstellung eines Reaktionsgefäßes, das gemäß der Erfindung für die Sulfidierung von Kupfereisensulfiderzkonzentraten angewendet werden kann,
- ist die Figur 2 eine Draufsicht der Reaktionskammerplatten in dem Reaktionsgefäß der Figur 1,
- ist die Figur 3 eine Darstellung der Beziehung zwischen der Reaktionstemperatur und der Chalkopyritumwandlung für verschiedene Schwefelpartialdrücke beim Sulfidieren von Chalkopyriterzkonzentraten,
- ist die Figur 4 eine Darstellung der besten Verweilzeiten beim Sulfidieren von Chalkopyriterzkonzentraten,
- ist die Figur 5 eine Darstellung der Prozente Kupfer, die durch Auslaugen mit Schwefelsäure in Bezug auf x-Bornit und Idait extrahiert werden im Vergleich zu nichtsulfidierten kupferhaltigen Materialien,
- ist die Figur 6 ein Fließschema des Verfahrens der Erfindung zur Bildung von metallischem Kupfer aus Chalkopyriterzkonzentraten unter Anwendung von Schwefelsäure als Auslaugmittel.

Gemäß der Erfindung werden Chalkopyrit- und andere Kupfer-eisensulfiderzkonzentrate mit Schwefeldampf zu anderen Kupfereisensulfidmineralien umgesetzt. Diese neuen Produkte mit einem erhöhten Schwefelgehalt sind im wesentlichen empfindlicher, d.h. zugänglicher, gegenüber einem Auslaugen als Chalkopyrit oder andere nicht mit Schwefel behandelte Kupfer-eisensulfidmineralien.

Das in den Figuren 1 und 2 dargestellte Reaktionsgefäß kann zur Behandlung von Kupfereisensulfiden gemäß der Erfindung ange-

wendet werden. Die Figur 5 ist ein senkrechter Querschnitt eines Reaktionsofens 1 vom modifizierten Herreshoff-Typ. Heizelemente 2 werden zum Erwärmen des Reaktionsgefäßes benutzt und sind neben der isolierenden Backsteinwand 3 angeordnet. Das Erzkonzentrat wird in das Reaktionsgefäß durch den Einlaßsternschalter 4 und die Leitung 5 eingetragen. Im Innern der Reaktionskammer aus korrosionsfestem Stahl sind 5 Platten 7 aus korrosionsfestem Stahl angeordnet (nur die untere Platte ist in der Figur 1 mit der Ziffer 7 markiert), von denen jede eine spaltartige Öffnung für den kontinuierlichen Strom des Erzkonzentrats aufweist. An dem Mittelschaft 8 jeder Platte sind 5 Schab- oder Abstreifmesser 9 aus korrosionsfestem Stahl befestigt, wie in der Figur 2 dargestellt ist. Das Erzkonzentrat wird waagerecht über jede Platte 7 gestrichen und tropft senkrecht nach unten durch die Schwerkraft auf die darunter befindliche Platte und verläßt schließlich die Kammer 6 in Form des Reaktionsprodukts durch die Leitung 10 und den Auslaßsternschalter 11.

Elementarer Schwefel, der außerhalb des Reaktionsgefäßes verflüssigt worden ist, wird durch die Leitung 12 zu der Schwefelentspannungskammer 13 geleitet, wo der Schwefel verdampft. Der verdampfte Schwefel wird durch die Leitung 14 in die Reaktionskammer 6 geleitet. Überschüssiger Schwefeldampf verläßt die Reaktionskammer durch die Leitung 10 und 15.

Stickstoff wird durch die Leitung 16 eingeleitet und wird als Trägerstoff für den Schwefeldampf und zur Einstellung des Schwefeldampfpartialdrucks benutzt. Weiterer Stickstoff wird in die Leitungen 5 und 10 bei 17 und 18 eingeleitet, um eine Stickstoffatmosphäre in der Reaktionskammer 6 aufrechtzuerhalten und die Einstellung des Schwefelpartialdrucks zu unterstützen.

Es wurde festgestellt, daß das hauptsächlich kupferhaltige Produkt (mindestens etwa 70 Gew.%) x-Bornit ist, und zwar aufgrund der Beschreibung von x-Bornit in dem Artikel von Yund und Kullerud mit der Bezeichnung "Thermal Stability of Assemblages in the Cu-Fe-S System;" Journal of Petrology, Vol. 7, Teil 3, Seiten 454-



- 3 -

88 (1966). Pyrit sowie etwas Bornit,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , und Idait,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_6$ , werden ebenfalls gebildet. Die beiden Hauptprodukte, Pyrit und x-Bornit, machen im allgemeinen mindestens etwa 85 Gew.-% des Reaktionsprodukts aus. In der nachfolgenden Tabelle I sind die Werte für die Röntgenbeugungsbilder für das durch Sulfidierung von Chalkopyriterzkonzentrat gemäß der Erfindung gebildete Material im Vergleich mit den für x-Bornit in dem Artikel von Yund u.a. angegebenen Werten und den Standardwerten für Bornit, Pyrit und anderen Mineralien angegeben.

Tabelle I siehe Seite 9

509850/0618

Tabelle I

Standardwerte für:

Werte der

Pattern	x-Bornit		Pyrit		Idait		Bornit		Quarz		MoS <sub>2</sub>		Chalkopyrit	
	I	D	I/I	D	I/I	D	I/I	D	I/I	D	I/I	D	I/I	D
14,48	30	6,11												
20,92	15	4,24												
26,68	60	3,34												
27,60	50	3,23												
27,98	40	3,19												
28,56	150	3,12												
29,40	45	3,04												
31,84	20	2,808												
32,80	25	2,728												
33,10	260	2,704	43	2,699	43	2,709	84							
37,12	150	2,420				2,423	66							
40,80	110	2,210				2,212	52							
47,00	30	1,932												
47,50	210	1,912				1,916	40							
48,20	30	1,886												
56,32	150	1,632	21	1,633	100									
59,10	15	1,562	7	1,564	14									
61,72	30	1,502				1,502	20							
64,30	30	1,447				1,448	24							

$2\theta$  - Aufnahmewinkel

I - Intensität in Blitzen  
(in counts) je Sekunde

D - interplanarer Abstand in Angststrom-Einheiten

$I/I_{\max}$  - relative Intensität in Prozent

- 10 -

Das Material, für das die Röntgenbeugungswerte in der Tabelle I angegeben sind, wurde durch behandeln von Chalkopyriterzkonzentrat mit Schwefeldampf, der bei einem Partialdruck von 200 mm Hg gehalten wurde, für 13 Minuten gebildet. Die Reaktionstemperatur betrug  $471^{\circ}\text{C}$ , und das Schwefel/Kupfer-Molverhältnis des Beschickungsmaterials für die Reaktionskammer war 1,3. Das in diesem Beispiel benutzte Chalkopyriterzkonzentrat sowie das in den anderen hier angegebenen Beispielen benutzte Chalkopyriterzkonzentrat wurde von der Grube Duval Corporation in Sierrita Nahe Tucson, Arizona, erhalten. Eine nasse chemische Analyse dieses Erzkonzentrats ergab 1,13 % säurelösliches Kupfer, 2,48 % Nicht-Chalkopyrit-Kupfer, 23,23 % Chalkopyrit-Kupfer, 28,1 % Eisen und 30,3 % Schwefel.

Den in der Tabelle I angegebenen Röntgenbeugungswerten kann entnommen werden, daß ein gewisser Teil von den x-Bornit-Maxima einen gewissen Teil von den Pyrit-Maxima überlappt, was eine positive Identifizierung des Materials entweder als Pyrit oder als x-Bornit verhindert. Z.B. hat das Maximum bei einem  $2\theta$ -Wert von  $47,50^{\circ}$  eine viel höhere Intensität relativ zu dem Maximum bei dem  $2\theta$ -Wert von  $56,32^{\circ}$ , als sie bei einer Pyritprobe bekannt ist. Das Maximum bei dem  $2\theta$ -Wert von  $47,50^{\circ}$  in der Probe in der Tabelle I beträgt etwa 140 % von dem Maximum bei dem  $2\theta$ -Wert von  $56,32^{\circ}$ , während bei einer bekannten Pyritprobe es nur etwa 40 % von dem Maximum bei dem  $2\theta$ -Wert von  $56,32^{\circ}$  ausmacht.

Daher wurde zur Erzielung einer positiveren Identifizierung des x-Bornits eine bekannte Bornitprobe mit Schwefeldampf unter gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Die einzige unterschiedliche Reaktionsbedingung war die Anwendung eines 1,0-Schwefel/Kupfer-Beschickungsmolverhältnisses. Die Röntgenbeugungswerte für das erhaltene Produkt werden in der Tabelle II angegeben und zeigen, daß das Material unter Zugrundelegung der in dem genannten Artikel von Yund u.a. angegebenen Werte x-Bornit ist.

#### Tabelle II

509850/0618

BAD ORIGINAL

- 11 -

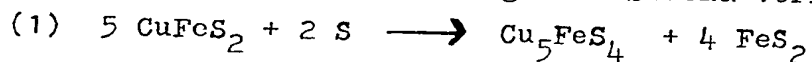
Tabelle II

Werte der  
Röntgenstrahlenbeugungs-  
bilder von Proben

Standardwerte für:

			X-Bornit		( Quarz )	
$^{\circ}2\theta$	I	D	D	I/I max	D	I/I max
20,98	40	4,23			4,26	35
26,76	170	3,33			3,343	100
28,66	200	3,11	3,11	48		
33,16	180	2,699	2,699	43		
47,58	420	1,910	1,910	100		
56,38	90	1,630	1,630	21		
59,20	30	1,559	1,559	7		

Die genaue Beziehung von x-Bornit zu Bornit ist nicht völlig geklärt, wie in dem Artikel von Yund angegeben ist. Yund und Kullerud nehmen an, daß x-Bornit etwas mehr Schwefel enthält, als der stöchiometrischen Zusammensetzung von Bornit,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , entspricht. Die Umsetzung von Schwefel mit Chalkopyrit unter Bildung von x-Bornit ist wahrscheinlich der Umsetzung ähnlich, nach der Bornit gebildet wird, die nach folgendem Schema verläuft:



Bei den theoretischen Studien über die Phasenbeziehung war es Yund und Kullerud möglich, x-Bornit durch Anlassen bzw. Glühen schwefelreicher synthetischer Bornite bei einer Temperatur unter etwa  $140^\circ \text{C}$  zu bilden. Obwohl x-Bornit an einigen geologischen Standorten vorkommt, findet sich kein Vorschlag in dem Artikel von Yund oder nach dem sonstigen Stand der Technik für Mittel und Wege zur Herstellung von x-Bornit im industriellen Maßstab, wie sie hier angegeben sind.

Die Reaktionstemperatur für die Bildung von x-Bornit kann von der Temperatur, bei der Schwefel verdampft, etwa  $440^\circ \text{C}$ , bis etwa  $530^\circ \text{C}$  reichen. Die optimale Temperatur zum Sulfidieren von Chalkopyritkonzentraten beträgt, wie gefunden worden ist, etwa  $460$  bis etwa  $500^\circ \text{C}$ .

Bei der Behandlung von Chalkopyritkonzentraten fördern Schwefelpartialdrücke über etwa 200 mm Hg die Umsetzung mit Chalkopyrit. Eine Zunahme des Schwefelpartialdrucks von etwa 200 mm Hg bis auf etwa 1 Atmosphäre scheint nicht die Umsetzung auf eine oder die andere Weise zu beeinflussen. Genügend Schwefel sollte zu Beginn in den Reaktionskessel eingetragen, um den Partialdruck bei etwa 200 bis 760 mm Hg zu halten. Es ist gefunden worden, daß dieses leicht bewerkstelligt werden kann, wenn ein Schwefel/Kupfer-Beschickungsmolverhältnis von etwa 1,2 bis etwa 1,6 angewendet wird. Um den erwünschten Schwefelpartialdruck zu erhalten, wird weiterer Schwefel während der Umsetzung eingetragen, so daß der umgesetzte Schwefel ersetzt wird. Die Figur 3 zeigt die prozentuale Umwandlung

von Chalkopyrit als eine Funktion von der Temperatur und dem Schwefelpartialdruck.

Eine Mindestverweildauer (definiert als die Dauer, die das Erz in der Reaktionskammer verweilt) von etwa 6 Minuten ist erforderlich, um eine hohe Umwandlung von Chalkopyrit während der Sulfidierungsreaktion bei optimalen Bedingungen zu erzielen. Dieses ist in der Figur 4 dargestellt. Das Diagramm in der Figur 4 zeigt außerdem, daß eine Zunahme der Verweildauer keinen wesentlichen Einfluß auf die Verminderung des Anteils von restlichem Chalkopyrit in dem Reaktionsprodukt hat.

Wenn das hauptsächlich aus x-Bornit bestehende Reaktionsprodukt bei der Reaktionstemperatur unter einer Stickstoffatmosphäre für eine weitere Zeitdauer gehalten wird, wird ein unterschiedliches Produkt gebildet, das hauptsächlich Bornit ist. Dieses kann der Tabelle III entnommen werden, die die Röntgenbeugungswerte für das Endreaktionsprodukt wiedergibt, das beim Erwärmen von sulfidiertem Chalkopyrit bei  $471^{\circ}\text{C}$  für 12 Minuten in einer Stickstoffatmosphäre erhalten worden ist.

Tabelle III

Tabelle III

Standardwerte für:

Werte von  
Röntgenbeugungsbildern  
von Proben

Pattern of Sample

$2\theta$		Bornit		Pyrit		x-Bornit		Standard		SiO <sub>2</sub> (Quarz)		MoS <sub>2</sub>		Chalkopyrit	
I	D	D	I/I max	D	I/I max	D	I/I max	Ident	D	I/I max	D	D	I/I max	D	I/I max
14,50	10														
20,98	15														
21,84	10														
26,72	60														
27,04	20														
27,56	50														
27,98	50														
28,32	50														
28,58	100														
29,46	25														
31,68	20														
31,98	15														
32,80	50														
33,06	195														
35,74	20														
37,12	100														
40,84	90														
47,00	90														
47,50	140														
55,74	20														
56,34	200														
59,06	25														
61,70	35														
64,32	35														
		4,08	10												
		3,31	40												
		3,18	60												
				3,128	36	3,11	48	3,134	100						
		2,80	20												
		2,74	50												
		2,50	40												
				2,709	84	2,699	43								
				2,423	66										
				2,212	52										
				1,916	40	1,910	100								
		1,937	100												
		1,652	30												
				1,632	100	1,630	21								
				1,564	14	1,559	7								
				1,502	20										
				1,448	24										

3,03 100

2 $\theta$  ~ Aufnahmewinkel  
I - Intensität in Blitzen  
je Sekunde  
D - interplanarer Abstand in Angstrom-  
Einheiten  
I/I -max -relative Intensität in Prozent

509850/0618

Unter optimalen Reaktionsbedingungen beträgt die Menge von restlichem Chalkopyrit in dem Reaktionsprodukt etwa 1 bis 3 % gemäß der nassen chemischen Analyse. Zur weiteren Verminderung des restlichen Chalkopyrits kann das Reaktionsprodukt zu der Reaktionskammer zurückgeführt und, wie oben beschrieben ist, behandelt werden. Das Hauptprodukt bei einem solchen Kreislaufverfahren ist jedoch Idait anstelle von x-Bornit. Wie weiter unten erörtert wird, ist Idait dem x-Bornit hinsichtlich der Zugänglichkeit gegenüber einem Auslaugen ähnlich. Die Tabelle IV gibt Röntgenbeugungswerte für das Reaktionsprodukt, das durch Rückführen des zunächst erhaltenen Reaktionsprodukts und einer Behandlung bei  $471^{\circ}\text{C}$  für 13 Minuten erhalten worden ist. Das Schwefel/Kupfer - Beschichtungsmolverhältnis war 1,39, und der Schwefelpartialdruck wurde bei 208 mm Hg gehalten.

Tabelle IV



Standardwerte für:

Idait[illegible]

20 - Aufnahmewinkel

$\theta$  - Aufnahmewinkel  
I - Intensität in Blitzen je Sekunde  
D - interplanarer Abstand in Angstrom - Einheiten  
I/I - relative Intensität in Prozent

Das Sulfidieren von Chalkopyrit und anderen Kupfereisensulfidmineralien ist besonders für eine kontinuierliche Verfahrensführung geeignet. Die Reaktionsdauer ist relativ kurz, und das Reaktionsprodukt kann leicht gehandhabt und transportiert werden, weil es in körniger Form vorliegt.

Im Gegensatz zu der Dampfphasenreaktion gemäß der Erfindung führt die Flüssigphasenreaktion nach dem Stand der Technik, d.h. das Erwärmen eines Gemischs von festem Schwefel und Kupfereisensulfiderzkonzentraten bis zu dem Punkt, an dem der Schwefel verflüssigt und auch möglicherweise verdampft wird, zu einem Reaktionsprodukt, das schwierige Probleme hinsichtlich der Handhabung des Materials aufgibt. Große Stücke von dem Produkt, das, wie festgestellt worden ist, hauptsächlich aus Idait besteht, werden gebildet, und häufig klebt das Produkt an den Wandungen der Reaktionskessel an und verschmutzt diese Wandungen. Daher muß das Flüssigphasenreaktionsprodukt vor dem Auslaugen zu einer feinen Teilchengröße zerkleinert werden. Außerdem ergeben sich bei der Flüssigphasenreaktion aufgrund des Verschmutzens des Reaktionskessels Schwierigkeiten bei der normalen ansatzweisen und der kontinuierlichen Verfahrensführung.

Bei dem Dampfphasensulfidieren von Chalkopyrit ist die Teilchengröße des Produkts praktisch geringer als die des eingespeisten Chalkopyriterzkonzentrats. Z.B. war der in Bezug auf die Masse mittlere Durchmesser von den Chalkopyriterzkonzentratteilchen 0,091 mm, wobei nur 48 Gew.-% ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,074 mm passierten. Nach dem Dampfphasensulfidieren des Chalkopyriterzkonzentrats war der in bezug auf die Masse mittlere Durchmesser der Teilchen des erhaltenen Produkts 0,068 mm, und 87 Gew.-% dieser Teilchen passierten ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,074 mm.

Das Ziel der Sulfidierungsreaktion ist die Bildung eines Kupfereisensulfidmaterials, aus dem das Kupfer schnell in angemessenen Mengen durch übliche Auslaugmittel, wie z.B. Schwefelsäure-Sauerstoff-Lösungen, Schwefelsäure-Eisen-III-sulfat-Lösungen

und Eisen-III-chlorid- und / oder Kupfer-ii-chlorid-Lösungen, bei relativ niedrigen Drücken und Temperaturen ausgelaugt werden kann.

Ein Verfahren zum Auslaugen von Chalkopyrit mit Schwefelsäure und Sauerstoff unter Druck ist von Vizsolyi u.a. in dem Journal of Metals, November 1967, Seite 52 angegeben. Um mindestens 98 % von dem Chalkopyrit innerhalb von 3 Stunden löslich zu machen, sind die Teilchen zu einer solchen Größe zerkleinert worden, daß 99,5 % ein Sieb mit einer lichten Maschenweite 0,044 mm passierten, und war ein 50%iger stöchiometrischer Überschuß von Schwefelsäure erforderlich. Der Sauerstoffpartialdruck wurde bei 35 at und die Temperatur wurde bei 116°C gehalten.

In der US-Patentschrift 3 459 535 beschreiben Vizsolyi u.a. ein Verfahren zum Auslaugen eines Covellit-Pyrit-Materials mit Sauerstoff und Schwefelsäure bei 90°C und einem Sauerstoffdruck von 4,9 at. Das covellit-Pyrit-Material wurde durch Umsetzen von Schwefel mit Chalkopyrit in einem Reaktionskessel für eine ansatzweise Umsetzung bei 475°C für 2 Stunden hergestellt. Fester Schwefel und Chalkopyriterzkonzentrat wurden in den Reaktionskessel eingetragen und dann auf 475°C erwärmt, Das erhaltene Material mußte vor dem Auslaugen zerbrochen und zu einer Teilchengröße von praktisch 100 % unter 0,044 mm zerkleinert werden. Während der Auslaugstufe waren 5 Stunden Verweildauer erforderlich, um Kupferextraktionen über 98,5 Gew.-% zu erzielen, und unter diesen Bedingungen wurden 53 Gew.-% des Eisens aus dem Pyrit ausgelaugt.

Bei der Erfindung können über 98,5 % des Kupfers löslich gemacht werden, und zwar in nur 2 Stunden, durch Auslaugen der sulfidierten Kupfereisensulfide mit Schwefelsäure und Sauerstoff. Für eine Reihe von Beispielen wurden die Kupfereisensulfide von dem Dampfphasenreaktionskessel nicht zerkleinert, wie bei den bekannten Verfahren, sondern nur gesiebt, um Teilchen mit einer Größe über 0,149 mm zu entfernen, und wurden dann unter Druck in einem Autoklaven unter Anwendung nur einer Stufe ausgelaugt. Die

nachfolgende Tabelle V zeigt: (A) Die Zusammensetzung der Kupfer-eisensulfide, die beim Dampfphasensulfidieren von Chalkopyrit - erzkonzentraten erhalten werden; (B) die Ergebnisse der Auslaug- teste mit sulfidiertem Erz; (C) die Ergebnisse der Auslaugteste mit Chalkopyrit Erz; und (D) die Reaktionsbedingungen für diese Auslaugteste.

Tabelle V

Bedingungen und Ergebnisse des Auslaugens unter Druck unter An - wendung von Schwefelsäure und Sauerstoff

A.

Zusammensetzung der Kupfereisensulfide (sulfidiertes Erz)

Sulfidierte Erzprobe	Nasse chemische Analyse (Gew.-%)			Analyse mittels Röntgenbeugung
	Cu	Fe	S	
Nr. 1	24,71	24,19	36,19	2-3%Chalkopyrit, Rest x-Bornit und Pyrit
Nr. 2	24,71	24,90	36,10	4-5 % Chalkopyrit, Rest x-Bornit und Pyrit

B.

Auslaugteste mit sulfidiertem Erz

Test Nr.	Sulfidierte Erzprobe	Verweil- dauer (Stunden)	Gew.-% löslich gemacht			Materialrest (Gew.-%)		
			Cu	Fe	S	Cu	Fe	S
1	Nr. 1	2	98,5	27,0	0,2	104,8	90,8	97,6
2	Nr. 1	2,5	98,8	27,0	1,3	103,9	92,1	99,3
3	Nr. 2	2	99,0	37,1	8,0	95,0	86,5	97,1

- 20 -

C.Auslaugtest mit Chalkopyriterz

Rest Nr.	Verweildauer (Stunden)	Gew.-% Cu	löslich gemacht Fe	Materialrest (Gew.-%) S	Gew.-% Cu	löslich gemacht Fe	Materialrest (Gew.-%) S
4	2	57,1	24,1	-17,4	127,5	104,8	107,0
5	2	55,4	31,3	-10,4	112,1	98,8	100,7

Anmerkung: Für den Test Nr. 4 wurde der Chalkopyrit bei 475°C in einer Stickstoffatmosphäre vor dem Auslaugen getrocknet.

D.Reaktionsbedingungen

Temperatur : 70°C

Sauerstoffpartialdruck: 6,3 at

Geschwindigkeit des Rührers: 1500 rpm

Gew.-% Schwefelsäure in der Auslaugflüssigkeit: 13,0 %

G Auslaugflüssigkeit je G sulfidiertes Erz: 3,76

Der Tabelle V kann entnommen werden, daß nur 55 - 57 % Kupfer beim Auslaugen von Chalkopyriterz löslich gemacht werden, während demgegenüber beim Auslaugen von sulfidiertem Erz 98,5 - 99,0 % löslich gemacht werden. Außerdem wurden nur 27 - 37 % des Eisens in dem sulfidierten Erz löslich gemacht.

Die Werte in der Tabelle VI zeigen den Vorteil des Auslaugens von x-Bornit oder Idait gegenüber natürlichem Bornit- oder Covelliterz. Alle diese Auslaugteste wurden bei einem Sauerstoffpartialdruck von 4,9 at und 105°C unter Anwendung von etwa 13,0 Gew.-% Schwefelsäure und 3,7 g Säurelösung je g Erzmaterial durchgeführt. Die Geschwindigkeit des Rührers war 1500 ppm, und die Teilchengröße des Erzmaterials betrug unter 0,074 bis über 0,044 mm (minus 200 plus 325 mesh). Die Tabelle VI und die Figur 5 zeigen die Ergebnisse der Auslaugteste und erläutern den signifikanten Unterschied in den Auslaugeigenschaften der verschiedenen Materialien. Die sulfidierten Materialien, Idait und x-Bornit, lassen sich wesentlich leichter mit Säure auslaugen als die anderen Materialien.

509850/0618

Tabelle VI

Bedingungen und Ergebnisse des Auslaugens unter Druck unter Anwendung von Schwefelsäure und Sauerstoff

Test Nr.	Ausgelaugtes Material	Verweildauer (Stunden)	Gew.-% $H_2SO_4$ zu Beginn	Materialrest (Gew.-%)			Gew.-% löslich gemachtes Material			Chemische Analyse von ausge-laugtem Rückstand			
				Materialrest (Gew.-%)			Gew.-% löslich gemachtes Material			Chemische Analyse von ausge-laugtem Rückstand			
				Cu	Fe	S	Cu	Fe	S	Säurelösliches Kupfer	Kupfer als Chalkocit	Kupfer als Chalkopyrit	
1	x-Bornit (1)	1	12,98	101,7	96,6	93,3	97,0	30,6	11,6	0,51	0,43	0,30	
2	x-Bornit (1)	1,5	12,98	102,8	101,1	95,1	97,5	27,5	10,2	0,45	0,39	0,25	
3	x-Bornit (1)	2	12,98	102,3	99,4	97,7	98,5	37,4	11,7	0,34	0,14	0,15	
4	natürlicher Covellit	1	12,98	94,1	87,7	96,4	58,0	19,6	-8,4				
5	natürlicher Covellit	1,5	13,13	93,1	83,3	94,2	67,0	24,9	-4,7				
6	natürlicher Covellit	2	13,13	92,5	85,2	91,3	79,2	26,8	-5,1				
7	natürlicher Bornit	1	13,13	100,1	118,9	97,4	79,2	58,7	-44,1				
8	natürlicher Bornit	1,5	13,13	102,3	103,0	90,6	87,0	72,0	-39,5				
9	natürlicher Bornit	2	13,13	99,8	100,4	94,2	92,6	78,1	-33,7				
10	Idait (2)	1,5	12,97	101,3	103,4	102,2	93,8	20,9	3,2				
11	Idait (2)	2	12,97	97,0	103,4	105,1	94,3	21,0	-3,7				
12	Idait (2)	2	13,13	101,0	104,0	98,7	95,9	24,1	5,8	0,39	1,09	0,21	
13	Idait (2)	1,5	13,13	105,3	104,2	87,1	89,8	18,2	13,1	0,23	3,52	0,34	
14	Idait (2)	2,5	13,13	102,2	98,6	95,0	97,0	33,5	11,1	0,34	0,73	0,21	

(1) Zusammensetzung nach Röntgenbeugung ist hauptsächlich x-Bornit und Pyrit mit etwa 4% Chalkopyrit und etwas Idait.

(2) Zusammensetzung nach Röntgenbeugung ist hauptsächlich Idait und Pyrit mit etwa 1% Chalkopyrit und etwas x-Bornit und Bornit (Dampfphasenherstellung)

Bei dem Versuch, die Kupfergewinnung auf ein Höchstmaß zu steigern, wurde mittels Mikrophotographien festgestellt, daß Pyritkristalle willkürlich in den Kristallen von sulfidierten Kupfereisensulfiden während der Dampfphasensulfidierungsreaktion eingebettet wurden. In einigen Fällen waren 2-3 % des gesamten Kupfers eingeschlossen, in der Form von Kupfereisensulfidkristallen, durch die Pyritkristalle eingeschlossen und wurden so vor der auslaugenden Lösung abgeschirmt. Die Erfindung stellt demnach ein Verfahren zum Auslaugen des von den Pyritkristallen eingeschlossenen Kupfers zur Verfügung.

Es wurde überraschenderweise festgestellt, daß durch Zerkleinern des Rückstands von einer einstufigen Auslaugreaktion unter Druck, während welcher der größte Teil ( mindestens etwa 80 % ) des Kupfers löslich gemacht worden war, die Pyritkristalle " weggebrochen " werden können, wodurch die restlichen Kupfereisensulfide gegenüber den Auslaugmitteln freilagen. Durch dieses Verfahren ist es möglich, im wesentlichen das gesamte Kupfer oder mehr als etwa 99 % Kupfer in den durch die Anwendung der Dampfphasensulfidierungsreaktion gebildeten Kupfereisensulfiden löslich zu machen. Es ist gefunden worden, daß durch ein sehr starkes Zerkleinern des sulfidierten Erzes vor einem Auslaugen das Löslichmachen des Kupfers praktisch nicht erhöht wird.

Zur Erläuterung dieses Verfahrens für eine größtmögliche Kupfergewinnung wurden Kupfereisensulfid-Pyrit-Produkte von der Dampfphasensulfidierungsreaktion gesiebt, um Teilchen zu erhalten, die zu 100 % ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,149 mm passierten. Dieses Material wurde in einem Autoklaven mit Schwefelsäure und Sauerstoff unter Druck ausgelaut. Der gewaschene Rückstand wurde zu einer Teilchengröße unter 0,044 mm oder unter 0,074 mm zerkleinert, um die Pyritkristalle " wegzubrechen ", und dann erneut mit frischer Auslauglösung ausgelaut. Die Bedingungen und Ergebnisse beider Stufen von diesen Testen werden in der Tabelle VII angegeben.

Tabelle VII

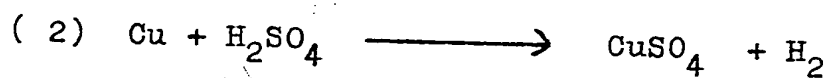
Test Nr.	Stufe	Ausgelaugtes Material	Bedingungen und Ergebnisse der zweistufigen Auslaugteste				Gew.-% löslich gemachtes Material				Gew.-% löslich gemachtes Material in beiden Stufen				Materialrest von einer Stufe (Gew.-%)	
			Teil- chen- größe des Material	Gesamt- druck at	weil- zeit Stun- den	$\text{H}_2\text{SO}_4$ je g Cu	g Cu	Fe	S	Cu	Fe	S	Cu	Fe	S	
1	1	x-Bornit	unter	6,2	2	2,0	96,6	48,2	23,6				103,4	92,7	93,2	
	2	Rückstand	unter													
		Stufe 1	O,044	6,2	1	59,5	92,0	39,9	24,5	99,7	68,8	42,3	81,5	86,9	89,9	
2	1	x-Bornit	unter	6,2	3	2,0	82,7	48,7	24,8				110,4	92,8	91,8	
	2	Rückstand	unter													
		Stufe 1	O,044	6,2	2	11,8	94,7	47,1	29,0	99,1	72,9	46,6	107,3	98,5	81,2	
3	1	x-Bornit	unter													
	2	Rückstand	unter													
		Stufe 1	O,149	6,2	3	2,0	96,1	55,3	29,4				105,1	90,8	90,6	
	2	Rückstand	unter													
		Stufe 1	O,044	6,2	1	29,7	87,2	34,5	17,5	99,5	70,7	41,7	92,4	97,7	88,1	
4	1	x-Bornit	O,149	4,8	2	2,0	93,7	44,5	24,6				97,0	82,6	83,6	
	2	Rückstand	unter													
		Stufe 1	O,044	4,8	2	32,3	91,5	44,8	30,8	99,5	69,4	47,9	90,7	98,0	83,8	
5	1	x-Bornit	unter													
	2	Rückstand	unter													
		Stufe 1	O,074	4,8	1	15,9	67,6	23,4	16,3	95,8	46,2	21,3	98,0	103,9	89,8	
6	1	x-Bornit	O,149	6,2	1	2,0	89,5	35,4	8,9				112,5	87,7	92,7	
	2	Rückstand	unter													
		Stufe 1	O,074	6,2	1	19,3	75,7	27,9	15,4	97,4	53,9	23,0	101,6	101,0	91,0	
7	1	x-Bornit	unter													
	2	Rückstand	unter													
		Stufe 1	O,149	6,2	2	2,0	95,8	49,8	22,1				106,6	88,8	91,0	
8	1	x-Bornit	O,044	6,2	1	49,2	78,2	29,2	15,3	99,1	64,4	34,0	101,7	102,6	95,9	
	2	Rückstand	unter													
		Stufe 1	O,044	4,8	2	47,7	94,0	55,7	26,7	99,7	72,4	37,6	85,4	89,4	88,0	

509850/0618

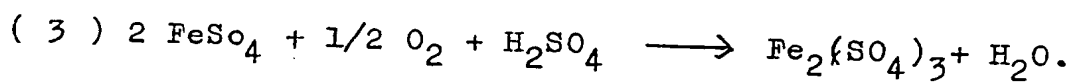


Die bei der Auslaugreaktion unter Druck erhaltene klare (pregnant) Flüssigkeit enthält eine erhebliche Menge Eisen, das entfernt werden muß, bevor die Kupfersulfatlösung der Elektrolyse unterworfen wird, um metallisches Kupfer zu bilden. Überschüssiges Eisen in der Elektrolysezelle vermindert die Kathodenleistungsfähigkeit und kann zu einer Verunreinigung des Kupfers beitragen.

Es ist gefunden worden, daß das Eisen durch Ausfällen als jarositisches Eisenoxid-sulfat entfernt werden kann. Das Verhältnis von Sulfationen zu Eisen in dem kombinierten ausgefallten Material, ist, wie festgestellt worden ist, im wesentlichen das der Verbindung Jarosit. Diese Verbindung wird aus einer sauren Lösung bei pH-Werten von 1,5 und darüber ausgefällt. Weil die klare Flüssigkeit von der Auslaugreaktion überschüssige Schwefelsäure enthält, reichen die pH-Werte von 0,5 bis 1,0. Daher muß diese überschüssige Schwefelsäure neutralisiert werden, bevor Jarosit ausgefällt werden kann. Bei der Erfindung kann die Neutralisation der Schwefelsäure mit Zementkupfer oder Kupferschnittzeln nach der folgenden Gleichung vorgenommen werden:

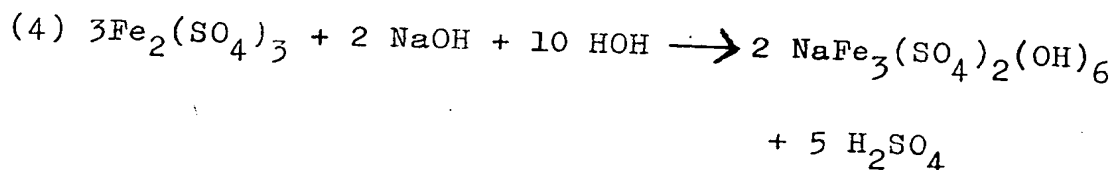


Der Oxidationszustand von Eisen im Jarosit ist  $+3$ , und daher müssen irgendwelche Eisen-II-ionen in der Flüssigkeit zu Eisen-III-ionen oxidiert werden. Dieses wird durch Oxidation mit Sauerstoff wie folgt bewirkt:



Natriumionen für die Jarositbildung können durch solche Natriumverbindungen, wie Natriumhydroxid oder Natriumcarbonat, zur Verfügung gestellt werden. Wenn Natriumhydroxid benutzt

wird, ist anzunehmen, daß die Reaktion folgendermaßen abläuft:



Die vorstehenden Reaktionen können in einem Reaktionsgefäß ausgeführt werden, oder das Zementkupfer und das Natriumhydroxid können vor der Oxidationsstufe zugegeben werden. Die Reaktion ist in einem Standardautoklaven ausgeführt worden, in dem die unter Druck durchgeführten Auslaugteste vorgenommen worden sind. Die klare Flüssigkeit, das Zementkupfer und das Natriumhydroxid wurden gleichzeitig in den Autoklaven eingetragen. Die Temperatur wurde erhöht, und der Sauerstoff wurde dann unter Druck eingetragen.

Eine hohe Temperatur wurde angewendet, weil diese zu einem leichter filtrierbaren Niederschlag führt. Die Geschwindigkeit der Oxidation der Eisen-II-ionen zu den Eisen-III-ionen nahm mit der Anwendung hohen Drucks zu.

Eine Reihe von Versuchen wurden durchgeführt, während welcher etwa 80 % des Eisens in der klaren Lösung entfernt wurden. Sehr wenig Kupfer blieb in dem Rückstand mit dem Eisen zurück. Für diese Tests wurde genügend Zementkupfer zu der Flüssigkeit gegeben, so daß der pH-Wert bis auf 1,5 bis 2,0 gebracht wurde, und es wurde genügend Natriumhydroxid zugegeben, um eine Umsetzung nach der Gleichung (4) in befriedigender Weise zu ermöglichen. Die Bedingungen für die Durchführung dieser Tests waren folgende:

Temperatur: 115° C

Kontaktzeit: 2 Stunden

Sauerstoffpartialdruck: 4,9 at

Gesamtdruck: 6,7 at      Geschwindigkeit des Rührers: 1500 rpm

Die Tabelle VIII enthält die Bedingungen und die Ergebnisse dieser Tests.

Tabelle VIII

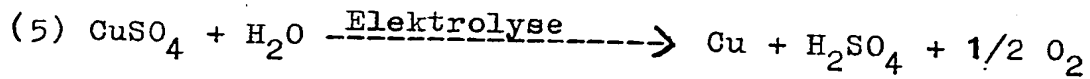
Bedingungen und Ergebnisse der Tests zur Entfernung von Eisen

Untersuchung von Eisen															
Test Nr.	Flüssigkeits- keitsbeschickungs- material			100%es NaOH			Flüssigkeitsprodukt Gew.-%			Ausgelaug- ter Rück- stand Gew.-%			Materialrest (Gew.-%)		
	Cu	Fe	S	Zement- kupfer	Cu	Fe	S	pH	Cu	Fe	S	Cu	Fe	S	
1	300	5,65	1,40	4,29	9,0	0,3	4,43	0,14	1,89	1,5	1,4	45,2	-	120,8	113,8
2	300	6,20	1,04	3,60	2,0	2,0	3,86	0,11	1,69	1,45	1,6	39,6	-	121,1	105,8
3	300	5,89	1,89	4,27	3,0	1,1	5,89	0,16	3,2	1,1	0,9	28,1	-	93,3	85,1
4	600	5,75	1,96	-	9,0	2,0	6,32	0,29	-	1,1	1,0	30,9	-	102,7	94,3
5	600	5,65	1,72	4,04	10,75	2,2	7,69	0,29	3,72	-	1,2	26,3	9,23	90,8	98,2
6	600	5,65	1,12	3,51	10,0	0	4,47	0,16	-	1,5	2,6	25,3	-	101,9	77,9
7	1263	9,03	1,79	5,87	30	4,8	4,39	0,14	2,08	-	1,3	17,1	4,4	81,8	81,8
8	300	6,94	1,85	5,58	0	15	6,37	0,24	4,89	-	3,4	29,3	12,9	98,8	81,8

Analyse des benutzten Zementkupfers in Gew.-%:

Cu - 83,6 %  
Fe - 8,0 %  
S - 0,4 %

Nachdem etwa 80 % des Eisens aus der klaren Flüssigkeit entfernt worden sind, enthält die Lösung etwa 6 - 8 % Kupfer, 0,2 - 0,4 % Eisen und 1 - 3 % freie Schwefelsäure. Das Kupfer in dieser Lösung kann in metallischer Form durch übliche Elektrogewinnungsmethoden gewonnen werden. Die Gleichung (5) gibt die Umsetzung in der Elektrolysezelle wieder:



Etwa 60 % des Kupfers in der Kupfersulfatlösung werden während der Elektrolyse unter den folgenden Bedingungen entfernt:

Temperatur: 30 - 50 ° C

Kontaktzeit: 14 - 21 Stunden

Spannung: 1,6 - 2,5 Volt

Stromdichte: 7-25 A/929 cm<sup>2</sup>

Stromwirkungsgrad: Etwa 85 %

Die Bedingungen und Ergebnisse typischer Elektrogewinnungsteste werden in der Tabelle IX angegeben:

Tabelle IX

Ergebnisse und Bedingungen von Elektrogewinnungstesten

Test Nr.	1	2	3
<u>Bedingungen:</u>			
Temperatur (°C.):	30	30	30
Spannung (Volt):	2,0	2,0	2,3
Stromdichte (A/929 cm <sup>2</sup> ):	7,0	7,0	25
Beschickungsflüssigkeit (wt.%):	Cu	3,5	3,4
	Fe	0,13	0,4
	S	4,3	4,3
Kontaktzeit (Stunden)	21	21	9
<u>Ergebnisse:</u>			
Stromwirkungsgrad	88	71	78
% entferntes Kupfer	61	51	54
Geschwindigkeit der Kupferverarmung (g / Stunde) :	1,2	0,97	2,3

Ein anderer Vorteil des oben beschriebenen Verfahrens liegt darin, daß die Zementkupfer- oder Kupferschnitzelreinigung in den gesamten Prozeß eingegliedert werden kann. Wie oben angegeben worden ist, wird Zementkupfer oder werden Kupferschnitzel dem System zugegeben, um überschüssige Schwefelsäure in der Eisenentfernungsstufe zu neutralisieren. Eine Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung, bei der Schwefelsäure als Auslaugmittel benutzt wird, ist in dem Fließschema in der Figur 6 dargestellt.

Bei der Behandlung von Chalkopyriterzkonzentraten werden die Erzkonzentrate in den Sulfidierungsreaktionskessel 101 durch die Leitung 102 eingetragen. Geschmolzener Schwefel wird in den Reaktionskessel 101 durch die Leitung 103 eingeführt, wo er verdampft, bevor er mit den Erzkonzentraten vermischt wird. Der verdampfte Schwefel wird vorzugsweise bei einem Partialdruck von mindestens 200 mm Hg gehalten. In dem Reaktionskessel werden die Erzkonzentrate in einer so geringen Zeitspanne wie 6 Minuten bei einer Temperatur von etwa 470°C sulfidiert, wodurch der größte Teil des Chalkopyrits in x-Bornit und Pyrit umgewandelt wird. Überschüssiger Schwefel wird durch die Leitung 104 abgezogen.

Das sulfidierte Erz von dem Reaktionskessel 101 wird dann durch die Leitung 105 zur ersten Auslaugstation 106 geleitet, in die außerdem Schwefelsäurelösung durch die Leitung 107 und genügend Sauerstoff durch die Leitung 108 geleitet wird, um einen Partialdruck von etwa 6,7 at aufrechtzuerhalten. Die saure Oxidationsauslauglösung macht bei einer Temperatur von etwa 105°C das Kupfer in dem Erz in etwa 2 Stunden löslich.

Die Auslaugaufschlammung von der ersten Auslaugstufe wird dann durch die Leitung 109 zu der ersten Trennvorrichtung 110 geleitet, In dieser Vorrichtung werden die festen Stoffe, die hauptsächlich aus einer kleinen Menge unumgesetz-

ter Kupfereisensulfide, elementarem Schwefel und unlöslichem Rückstand bestehen, von der Kupfersulfat, Eisen-II-sulfat und unumgesetzte Schwefelsäure enthaltenden Lösung getrennt. Die festen Stoffe werden durch die Leitung 111 zu der Zerkleinerungsstufe 112 transportiert, und die Lösung wird zur Eisenentfernungsstufe 114 durch die Leitung 113 geführt.

In der Zerkleinerungsstufe werden die festen Stoffe mittels einer üblichen Vorrichtung zur Verringerung der Teilchengröße bis zu einer Größe von mindestens unter 0,074 mm zerkleinert. Die zerkleinerten festen Stoffe werden dann zu der zweiten Auslaugstufe 116 durch die Leitung 115 transportiert.

Um im wesentlichen das gesamte Restkupfer in den Kupfereisensulfiden löslich zu machen, wird Sauerstoff in die zweite Auslaugstufe durch die Leitung 117 und regenerierte Schwefelsäurelösung durch die Leitung 118 eingetragen. Die Reaktionsbedingungen sind im wesentlichen die gleichen wie die in der ersten Auslaugstufe. Die erhaltene Aufschlammung wird dann zu der zweiten Trennvorrichtung 120 durch die Leitung 119 transportiert.

In der Vorrichtung 120 werden übliche Trennmittel benutzt, um die Lösung, die überschüssige Schwefelsäure, Eisen-II-sulfat und Kupfersulfat enthält, von dem festen Material zu trennen, das hauptsächlich aus elementarem Schwefel und unlöslichem Rückstand besteht, die durch die Leitung 121 abgezogen werden. Gewünschtenfalls kann der elementare Schwefel von dem Rückstand durch dem Fachmann bekannte Mittel abgetrennt werden. Die Lösung wird aus der Vorrichtung 120 durch die Leitung 122 abgezogen und mit der regenerierten Schwefelsäurelösung kombiniert, die der ersten Auslaugstufe durch die Leitung 107 zugegeben wird.

Bei der Eisenentfernungsstufe 114 wird die klare Lösung,

die Kupfersulfat, Eisen-II-sulfat und überschüssige Schwefelsäure enthält, zunächst so behandelt, daß die überschüssige Schwefelsäure durch Zugabe von Zementkupfer durch die Leitung 123 neutralisiert wird. Sauerstoff in einer genügenden Menge, um einen Partialdruck von etwa 4,9 at aufrechtzuerhalten, wird durch die Leitung 124 eingeleitet, um die Eisen-II-ionen zu Eisen-III-ionen zu oxidieren, und Natriumhydroxid wird durch die Leitung 125 zugegeben, um das Eisen-III-Eisen als jarositisches Eisenoxid-sulfat auszufällen. Die bevorzugte Reaktionstemperatur ist  $115^{\circ}\text{C}$ , und die normale Kontaktzeit beträgt 1 - 2 Stunden.

Die Aufschlammung von der Eisenentfernungsstufe 114 wird durch die Leitung 126 zu der Eisenabtrennvorrichtung 127 geleitet, in der das jarositische Material von der Lösung abgetrennt wird, die hauptsächlich Kupfersulfat und etwas Eisen-III-sulfat enthält. Das jarositische Material wird durch die Leitung 128 abgezogen, und die Lösung wird durch die Leitung 129 zu Elektrolysezellen 130 geleitet. Das jarositische Material kann nach einer alternativen Verfahrensweise entweder zu der ersten oder der zweiten Auslaugstufe zur Entfernung von irgendwelchen darin vorhandenen Kupfer geleitet werden. In einem solchen Fall wird der jarositische Niederschlag aus dem Verfahren mit dem unlöslichen Rückstand entfernt.

Die Lösung in den Zellen 130 wird elektrolysiert unter Bildung von metallischem Kupfer und regenerierter Schwefelsäure. Metallisches Kupfer wird bei 131 entfernt, und die regenerierte Schwefelsäurelösung, die in der ersten und in der zweiten Auslaugstufe benutzt werden kann, wird durch die Leitung 107 abgezogen.

Die nach dem Verfahren der Erfindung gebildeten Substanzen x-Bornit und Idait bieten einen erheblichen Vorteil bei Verwendung von Eisen-III-chlorid und / oder Kupfer-II-chlorid als Auslaugmittel. Wesentlich mehr Kupfer kann aus x-Bornit

oder Idait als aus Chalkopyrit während einer gegebenen Zeitspanne ausgelaugt werden. Die Tabelle X enthält die Bedingungen und Ergebnisse für das Auslaugen von x-Bornit und Chalkopyrit unter Atmosphärendruck unter Verwendung von Eisen-III-chlorid und Kupfer-II-chlorid, gemeinsam mit Natrium-chlorid, das in der Weise wirkt, daß Kupfer-I-chlorid in Lösung gehalten wird, und die Reaktion zu unterstützen scheint.

Tabelle X

Bedingungen und Ergebnisse für das Auslaugen unter Atmosphärendruck und Anwendung von Eisen-III-chlorid und Kupfer-II-chlorid

A.

Reaktionsbedingungen

Temperatur: Etwa 110°C

Druck: Atmosphärendruck

G  $\text{FeCl}_3$  / G sulfidiertes Erz: 1

G  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  / G sulfidiertes Erz: 0,2

G  $\text{H}_2\text{O}$  / G sulfidiertes Erz: 2,8

Zusammensetzung des sulfidiertes Erzes: Mittels nasser Chemischer Analyse - 26,23 % Cu

25,14 % Fe und 38,00 % S.

Mittels Röntgenbeugungsanalyse - 4 % Chalkopyrit, etwa 2 % Bornit, etwa 4 % Idait,

Rest x-Bornit und Pyrit.



- 32 -

B.Auslaugteste mit sulfidiertem Erz

Test Nr.	g NaCl/ g Erz	Reak- tions- zeit Stunden	Gew.-% löslich ge- machtes Material		Materialrest ( Gew. - % )	
			Cu	Fe	Cu	Fe
1	0,8	0,5	98,7	14,5	105,6	102,7
2	0,8	0,25	98,8	17,2	101,8	95,5
3	1,0	0,25	99,4	26,2	89,4	92,4

Anmerkung: Der Rückstandskuchen wurde durch erneutes Auf -  
schlämmen mit verdünnter Salzsäure gewaschen.

C.Auslaugteste mit Chalkopyriterz

Test Nr.	g NaCl/ g Erz	Reak- tions- zeit Stunden	Gew.-% löslich ge- machtes Material		Materialrest ( Gew. - % )	
			Cu	Fe	Cu	Fe
4	1,0	0,25	51,3	44,2	108,5	93,8
5	0,8	0,25	51,6	46,5	108,8	99,4

Der Tabelle X ist die schnelle Geschwindigkeit der Lösungs-

503850/0613

reaktion bei x-Bornit zu entnehmen. In 15 Minuten waren mehr als 98,5 % Kupfer löslich gemacht worden. Unter den gleichen Bedingungen waren nur 51 % Kupfer in dem Chalkopyrit aus - gelaugt worden.

Der vorstehenden ausführlichen Beschreibung ist zu entnehmen, daß die Erfindung ein Mittel für die Anwendung hydrometallurgischer Verfahren zur Gewinnung von metallischem Kupfer aus Kupfereisensulfiderzkonzentraten zur Verfügung stellt, wodurch konventionelle pyrometallurgische Verfahren ersetzt werden können und eine Luftverschmutzung entfällt, die mit der Bearbeitung solcher Erzkonzentrate verbunden ist. Die Erfindung liegt auch in der Entwicklung eines Verfahrens zur Behandlung von Kupfereisensulfiderzkonzentraten, durch das die Kupfereisensulfide, insbesondere Chalkopyrit, einem Auslaugen bei hydrometallurgischen Verfahren leichter zugänglich gemacht werden.

#### Patentansprüche

Patentansprüche

1. Verfahren zur Umwandlung von Kupfereisensulfiderzkonzentraten für die hydrometallurgische Herstellung von metallischem Kupfer in ein Material, das gegenüber einem Auslaugen leichter zugänglich ist, dadurch gekennzeichnet, daß Schwefeldampf mit den Erzkonzentraten unter Bildung von x-Bornit umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzkonzentrate hauptsächlich aus Chalkopyriterzkonzentraten oder Borniterzkonzentraten bestehen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das x-Bornit weiterhin mit Schwefeldampf unter Bildung von Idait umgesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefeldampf bei einem Partialdruck in dem Bereich von etwa 200 bis etwa 760 mm Hg gehalten wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur in dem Bereich von etwa 440 bis etwa 530°C gehalten wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion für mindestens etwa 6 Minuten durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe des Auslaugens der Erzkonzentrate mit einer Chloridauslauglösung, die Eisen-III-chlorid und Kupfer-II-chlorid enthält, durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe des Auslaugens der Erzkonzentrate mit einer Sulfatauslauglösung, die Schwefelsäure und Sauerstoff enthält, durchgeführt wird.

9. Verfahren zur Bearbeitung von Kupfereisensulfiderzkonzentraten für die hydrometallurgische Herstellung von metallischem Kupfer, wobei im wesentlichen das gesamte Kupfer in den Kupfereisensulfiden löslich gemacht wird, dadurch gekennzeichnet, daß (a) Schwefeldampf mit den Erzkonzentraten unter Bildung eines Reaktionsprodukts, das hauptsächlich aus  $\alpha$ -Bornit und Pyrit besteht, umgesetzt wird, (b) das Reaktionsprodukt von der Stufe (a) ausgelaugt wird, um den größten Teil des Kupfers in dem Reaktionsprodukt löslich zu machen, (c) der feste Rückstand von der Stufe (b) zu einer Teilchengröße von mindestens unter 0,074 mm zerkleinert wird und (d) der zerkleinerte Rückstand von der Stufe (c) ausgelaugt wird, um im wesentlichen das gesamte Restkupfer in dem Reaktionsprodukt löslich zu machen.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Auslaugen in den beiden Stufen (b) und (d) mit einer Schwefelsäurelösung unter oxidierenden Bedingungen durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzkonzentrate im wesentlichen aus Chalkopyriterzkonzentraten bestehen.
12. Verfahren nach Anspruch 9, 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefeldampf in der Stufe (a) bei einem Partialdruck von mindestens etwa 200mm Hg gehalten wird, und die Reaktionstemperatur für die Stufe (a) in dem Bereich von etwa 440 bis etwa 530°C gehalten wird.
13. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Auslaugen mit einer Eisen-III-chlorid-Kupfer-II-chlorid-Lösung vorgenommen wird.
14. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung, die das gelöste Kupfer enthält, oxidiert wird, um Eisen aus der Lösung auszufällen, und

die Lösung, aus der das Eisen ausgefällt worden ist, unter Bildung von metallischem Kupfer und Regenerierung von Schwefelsäurelösung für die Wiederverwendung in den Auslaugstufen elektrolysiert wird.

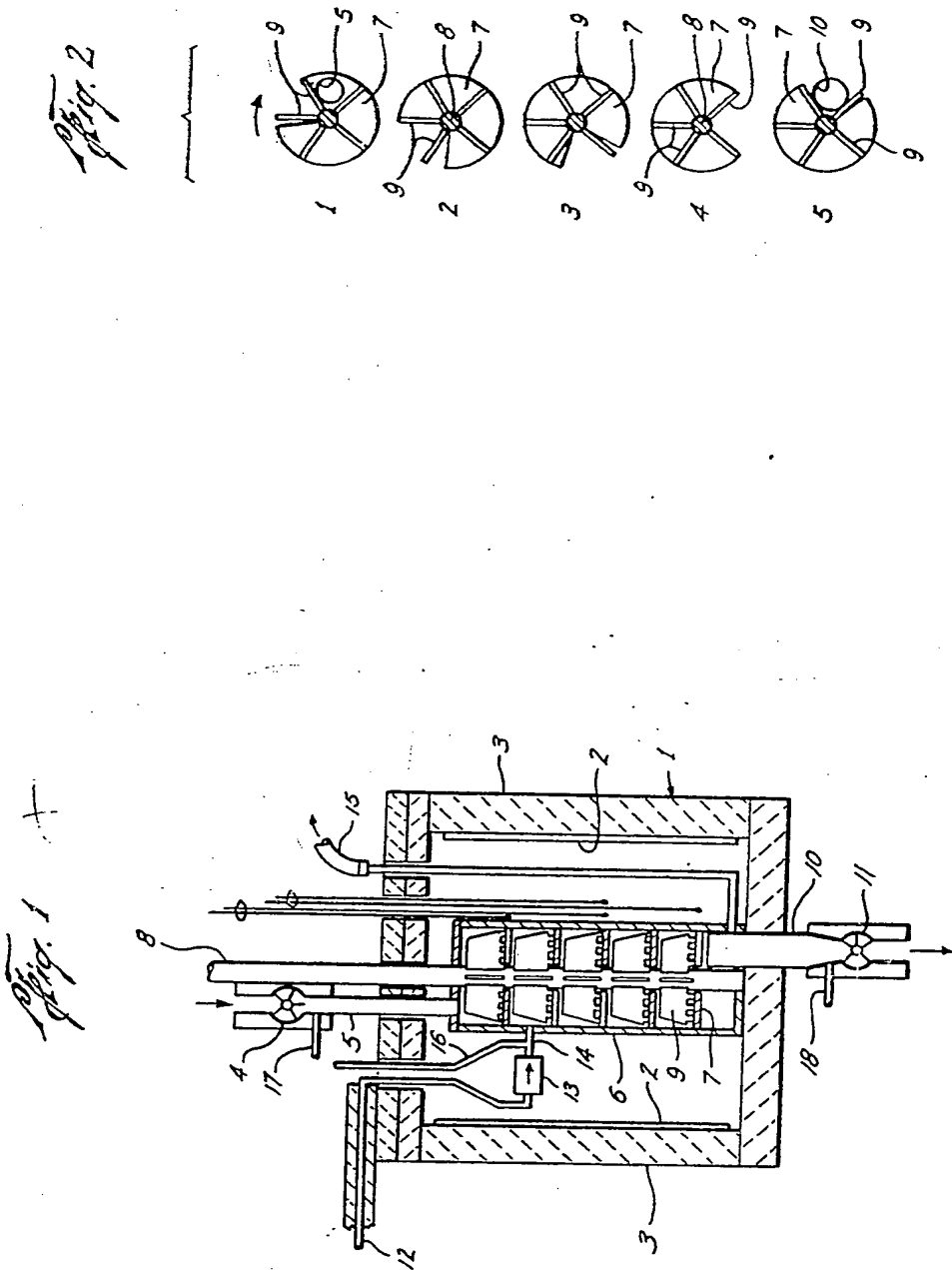
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung, die das löslich gemachte Kupfer enthält, mit Zementkupfer umgesetzt wird, um den pH-Wert der Lösung auf mindestens 1,5 zu erhöhen, und daß Sauerstoff und Natriumhydroxid der Lösung zugegeben werden, um das Eisen in der Form von jarositischem Eisenoxidsulfat auszufällen.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsstufe bei einer Temperatur von mindestens etwa 115°C und bei einem Sauerstoffpartialdruck von etwa 4,9 at durchgeführt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 14, 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß nur die Lösung, die löslich gemachtes Kupfer von der Stufe (b) enthält, in der betreffenden Stufe oxidiert wird, und die Lösung, die das löslich gemachte Kupfer von der Stufe (d) enthält, gemeinsam mit der regenerierten Schwefelsäurelösung zu der Stufe (b) zurückgeführt wird.
18. Verfahren zur hydrometallurgischen Herstellung von metallischem Kupfer aus Kupfereisensulfiderzkonzentraten, die hauptsächlich Chalkopyrit enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß (a) die Erzkonzentrate mit Schwefeldampf bei einem Partialdruck von mindestens etwa 200 mm Hg und bei einer Temperatur in dem Bereich von etwa 460 bis etwa 500°C für mindestens 6 Minuten unter Bildung eines körnigen Reaktionsprodukts umgesetzt werden, das hauptsächlich aus x-Bornit und Pyrit besteht, (b) das Reaktionsprodukt von der Stufe (a) mit einer Schwefelsäure-

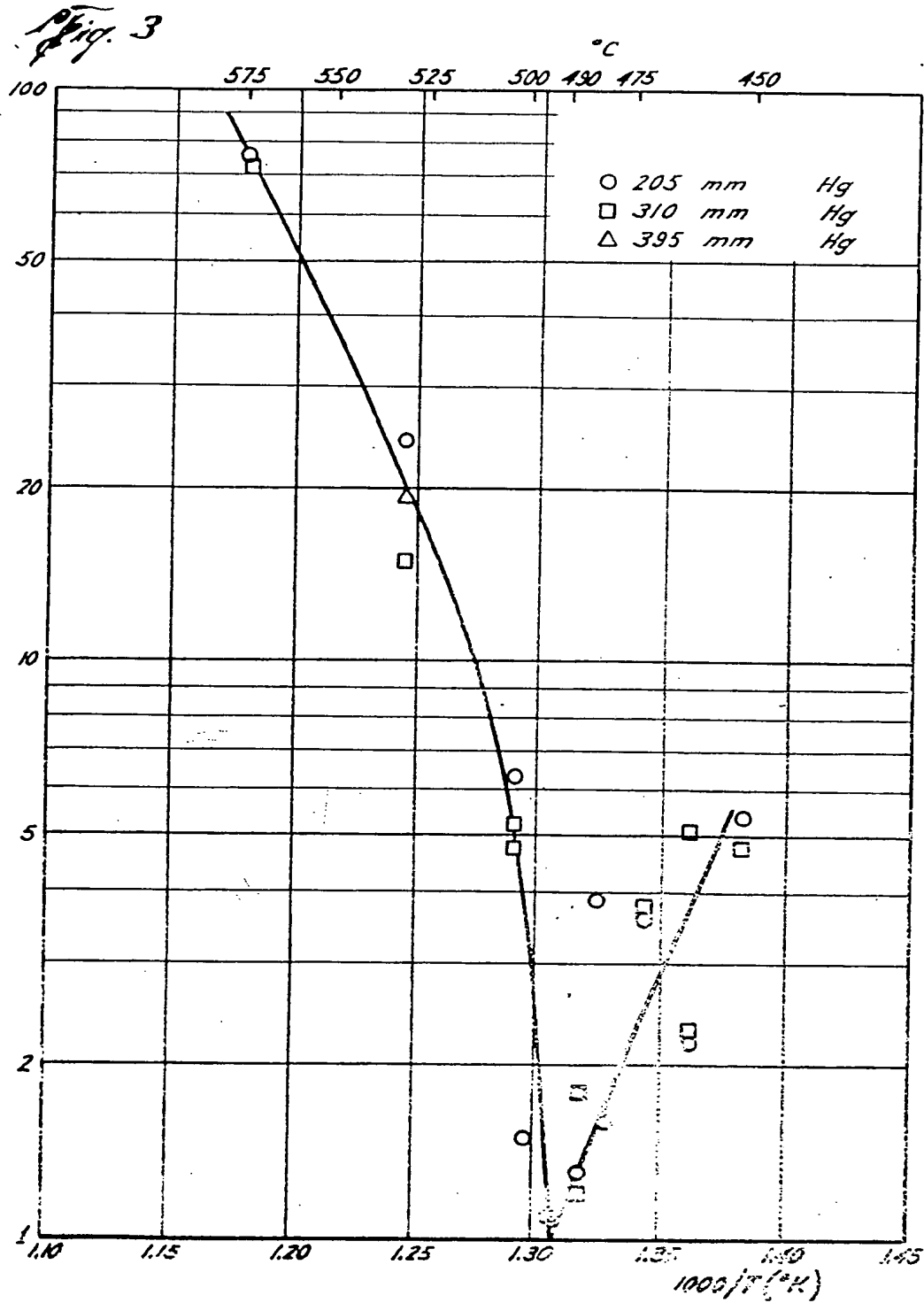
lösung unter oxidierenden Bedingungen unter Bildung einer Aufschlammung ausgelaugt wird, die Schwefel, feste Stoffe, überschüssige Schwefelsäure, Kupfersulfat und Eisen-II-sulfat enthält, wodurch der größte Teil des Kupfers in dem Reaktionsprodukt der Stufe (a) löslich gemacht wird, (c) der Schwefel und die festen Stoffe in der Aufschlammung der Stufe (b) von der Lösung getrennt werden, die Kupfersulfat, Eisen-II-sulfat und überschüssige Schwefelsäure enthält, (d) die festen Stoffe und der Schwefel von der Stufe (c) zu einer Teilchengröße von mindestens etwa unter 0,074 mm zerkleinert werden, (e) die zerkleinerten festen Stoffe und der Schwefel von der Stufe (d) mit einer Schwefelsäure - lösung unter oxidierenden Bedingungen unter Bildung einer Aufschlammung ausgelaugt wird, die Schwefel, feste Stoffe, Kupfersulfat, Eisen-II-sulfat und überschüssige Schwefelsäure enthält, wodurch im wesentlichen das gesamte Restkupfer in dem Reaktionsprodukt der Stufe (a) löslich gemacht wird, (f) der Schwefel und die festen Stoffe in der Aufschlammung der Stufe (e) von der Lösung abgetrennt werden, die Kupfersulfat, Eisen-II-sulfat und überschüssige Schwefelsäure enthält, (g) Zementkupfer mit der Lösung der Stufe (c) umgesetzt wird, um den pH-Wert der Lösung auf mindestens etwa 1,5 zu erhöhen, (h) Natriumhydroxid und Sauerstoff bei einem Partialdruck von mindestens etwa 4,9 at mit der Lösung der Stufe (g) bei einer Temperatur von mindestens etwa 115°C umgesetzt werden, um Eisen in der Form von jarositischem Eisenoxid-sulfat auszufällen, (i) die Lösung, aus der das Eisen ausgefällt worden ist, unter Bildung von metallischem Kupfer und Regenerierung von Schwefelsäurelösung elektrolysiert wird und (j) die Schwefelsäurelösung der Stufe (i) zu der Stufe (a) zusammen mit der Lösung der Stufe (f) zu der Stufe (b) für eine Verwendung beim weiteren Auslaugen zurückgeführt wird.

Dr.Vo/Zc

509850/0018

- 44 -





509850/0618



Fig. 4

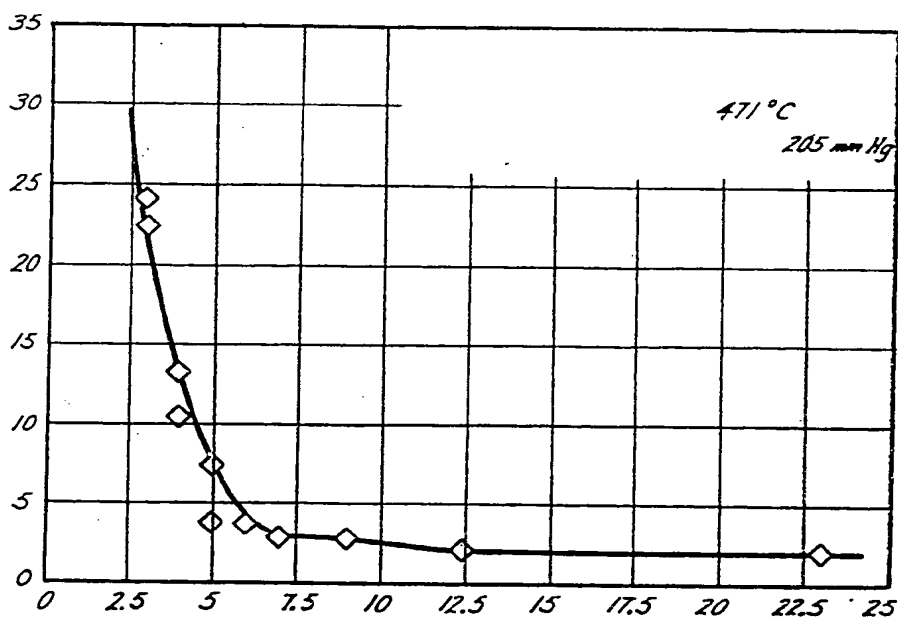
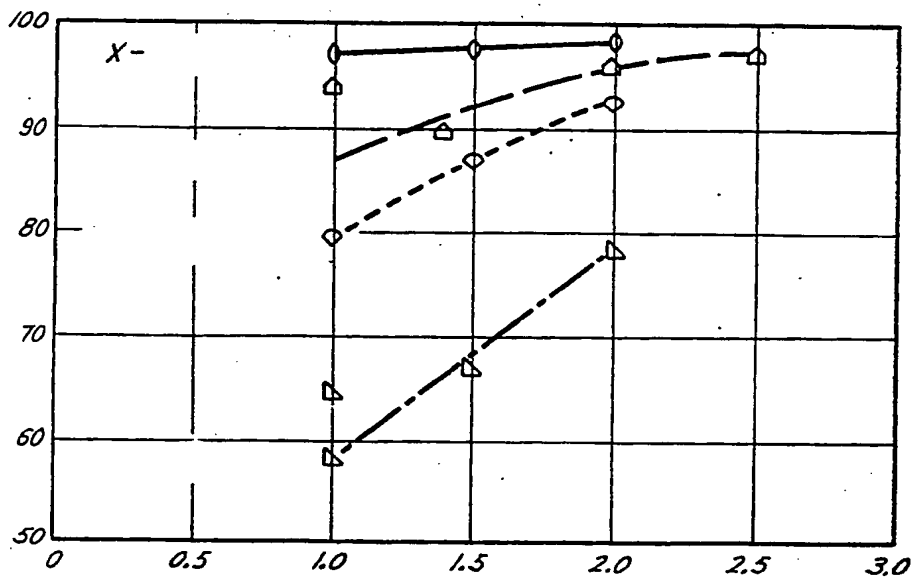
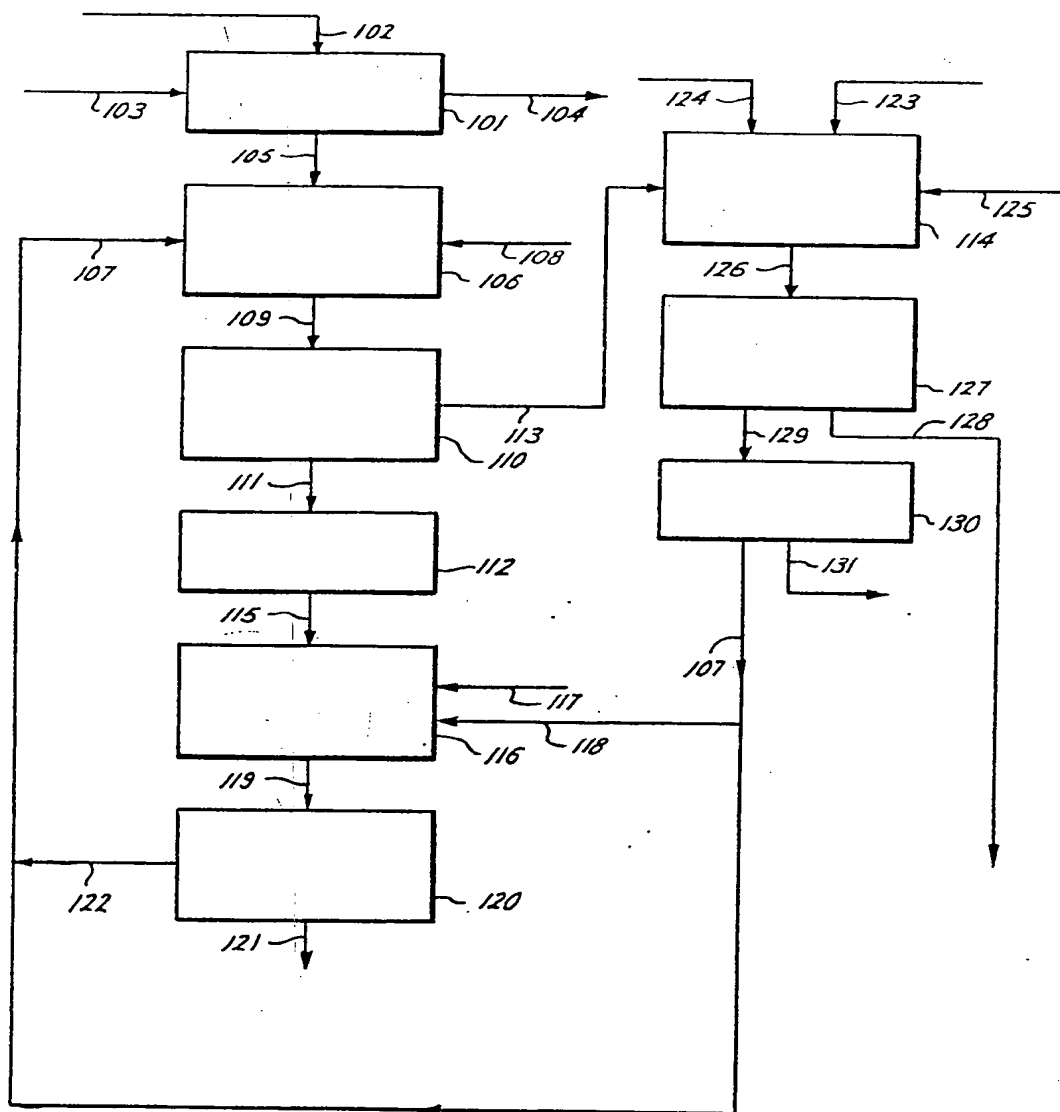


Fig. 5



*Fig. 6*

2427158

PATENTANWÄLTE  
Dr. - Ing. HANS RUSCHKE  
Dipl. - Ing. OLAF RUSCHKE  
Dipl. - Ing. HANS E. RUSCHKE

Pennzoil Company, Houston, Texas, V. St. A.

---

#### Behandlung von Kupfereisensulfiden

---

Die Erfindung bezieht sich in allgemeiner Hinsicht auf hydrometallurgische Verfahren zur Herstellung von metallischem Kupfer aus Kupfereisensulfiderzkonzentraten. Im spezielleren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Behandlung von Kupfereisensulfiden, um die Sulfide für die hydrometallurgische Verarbeitung empfindlicher bzw. zugänglicher zu machen. Gemäß der Erfindung werden Chalkopyrit und andere Kupfereisensulfide mit Schwefeldampf umgesetzt, um diese Sulfide in andere Verbindung umzuwandeln, die leichter ausgelaugt werden können.

In den letzten Jahren haben sich die Vertreter der Öffentlichkeit und der Regierung in zunehmenden Maße mit den Verschlechterungen der Umwelt beschäftigt. In dem westlichen Teil der Vereinigten Staaten von Amerika werden Kupferschmelzhütten, in denen Kupfererzkonzentrate verarbeitet werden, als eine Hauptquelle für eine Luftverschmutzung angesehen. Von diesen Schmelzhütten werden

509850/0618

Gasströme abgelassen, die teilchenförmiges Material und Schwefeloxide enthalten.

Schwefeloxide, die, wie festgestellt worden ist, sehr schwer zu beherrschen sind, entstehen durch das Schmelzen schwefelhaltiger Erze. Obwohl Kupfer in verschiedenen anderen Formen in der Natur vorkommt, wie z. B. als gediegenes Kupfer und als Kupferoxide, -carbonate und -silikate, bestehen die Hauptkupferquellen aus Kupfereisensulfidablagernngen geringen Qualitätsgrads, wobei das Hauptkupfermineral Chalkopyrit ist.

Anstelle des Versuches, das Entströmen von luftverunreinigenden Stoffen, wie z.B. Schwefeloxide, einzudämmen oder in bestimmte Bahnen zu lenken, wenn diese Stoffe einmal gebildet worden sind, stellen hydrometallurgische Verfahren einen alternativen Weg dar, die Bildung von Luftverunreinigungen zu vermeiden. Vor einiger Zeit ist festgestellt worden, daß beim Auslaugen von Kupfersulfidmineralien das Kupfer in fester elementarer Form gewonnen werden kann. Dieses steht im Gegensatz zu den gegenwärtigen Schmelz- oder pyrometallurgischen Verfahren, bei denen der Schwefel durch Oxidation der Mineralien bei erhöhten Temperaturen entfernt wird, wobei sich Schwefeloxide bilden.

Zur Zeit ist die Hydrometallurgie in der Kupferindustrie im allgemeinen beschränkt auf die Behandlung der leichter auslaugbaren Kupferoxiderze und gediegenen Kupferablagernngen. Abgesehen von dem Auslaugen von Abraumhalden von Kupfersulfidbergwerksbetrieben ist die Hydrometallurgie nicht allgemein bei Sulfidmineralien im industriellen Maßstab angewendet worden. Bei diesen begrenzten Anwendungen hydrometallurgischer Verfahren sind die üblichsten verwendeten Auslaugmittel Schwefelsäure und Eisensulfate.

Es ist festgestellt worden, daß von den Kupfersulfidmineralien Chalkopyrit, der das Hauptkupfermineral in den Vereinigten Staaten von Amerika ist, am meisten einer Behandlung nach hydrometallurgischen Verfahren widersteht. Die für die Behandlung von Chalkopyrit entwickelten Verfahren haben den Nachteil, daß nur

wenig Kupfer aus dem Erz gewonnen wird. Einige Verfahren ermöglichen die Gewinnung einer erheblichen Menge des in dem Erz vorhandenen Kupfers, aber nur wenn der Auslaugprozess für mehrere Stunden durchgeführt wird, was vom wirtschaftlichen Standpunkt aus unerwünscht ist. Ein weiteres Problem bei der Aufarbeitung von Kupfereisensulfiderzen ist durch das gleichzeitige Lösen von Eisen gegeben, das in den Kupfergewinnungsstufen als Verunreinigung wirkt.

Ein Versuch, Kupfereisensulfide zu bilden, die dem hydro-metallurgischen Verfahren zugänglicher sind, ist in der US - Patentschrift 3 459 535 (1969, Vizsolyi u. a.) beschrieben. Obwohl das in der US'- Patentschrift beschriebene Verfahren zu einer verbesserten Kupfergewinnung in kürzeren Zeitspannen führt, scheint es im Hinblick auf die ansatzweise Verfahrensweise die relativ lange Reaktionszeit, die bei der Handhabung des Materials auftretenden Schwierigkeiten und das Unvermögen, hohe Kupferausbeuten in kürzeren Zeitspannen zu erhalten, für eine industrielle Anwendung nicht geeignet zu sein.

Es ist gefunden worden, daß die Schwierigkeiten der bekannten Verfahren beseitigt werden können, wenn Kupfereisensulfiderzenkonzentrate mit Schwefeldampf behandelt werden, wodurch andere Kupfereisensulfide gebildet werden, die durch übliche Auslaugmittel, wie z. B. Schwefelsäure-Sauerstoff-Lösungen, Schwefelsäure-Eisen-III-sulfat-Lösungen und Eisen-III-chlorid- und / oder Kupfer-II-chlorid-Lösungen, leichter ausgelaugt werden können. Dieses Sulfidierungsverfahren (sulfidizing process), das bis zu einem vollständigen Ablauf nur 6 Minuten benötigt, wird vorzugsweise bei einer Temperatur in dem Bereich von etwa 460 bis etwa 500°C und einem Schwefeldampfpartialdruck von etwa 200 bis etwa 760 mm Hg durchgeführt.

Bei der angegebenen Behandlung von Chalkopyrit ist das Hauptprodukt durch Röntgenbeugungsbilder als x-Bornit identifiziert worden. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen ist Idait (im allgemeinen als  $\text{Cu}_5\text{FeS}_6$  definiert gebildet worden. Ein Gegenstand

der Erfindung ist die Entwicklung eines industriellen Verfahrens zur Bildung dieser beiden relativ seltenen Mineralien.

Der Hauptvorteil, der bei der Umsetzung des Erzkonzentrats mit Schwefeldampf anstelle von flüssigem Schwefel erzielt wird, liegt in der physikalischen Form des Produkts. Wenn Schwefeldampf benutzt wird, fällt das Produkt in Korn- oder Pulverform an, während Brocken oder große Stücke von dem Produkt gebildet werden, wenn flüssiger Schwefel als Ausgangsmaterial verwendet wird. Die Bildung eines körnigen Produkts, das ohne weitere Behandlung leicht ausgelaugt werden kann, ermöglicht die Durchführung des Sulfidierungsverfahrens in kontinuierlicher Form. Demgegenüber begrenzt die Bildung eines Produkts in relativ großen Stücken, wenn das Erzkonzentrat mit flüssigem Schwefel umgesetzt wird, die Durchführung des Verfahrens. Diese großen Stücke neigen dazu, an den Seiten des Behälters zu kleben und lassen sich schwierig entfernen. Außerdem müssen diese großen Stücke zu einer feinen Teilchengröße zerkleinert werden, bevor sie in wirksamer Weise in einer relativ kurzen Zeitspanne ausgelaugt werden.

Es ist gefunden worden, daß durch Behandlung von Chalkopyrit mit Schwefeldampf so viel wie 98,5 % des Kupfers in dem Chalkopyrit durch Auslaugen mit Schwefelsäure-Sauerstoff-Lösungen in einer so kleinen Zeitspanne wie 2 Stunden gewonnen werden können. Wenn eine Eisen-III-chlorid- und Kupfer-II-chlorid-Lösung als Auslaugmittel benutzt wird, haben Auslaugteste ergeben, daß 98,8 % des Kupfers in nur 15 Minuten in Lösung gehen. Außerdem wird während des Auslaugens des Reaktionsprodukts von dem Sulfidierungsverfahren sehr wenig von dem als Pyrit vorhandenen Eisen durch die Auslauglösung angegriffen, und zwar unabhängig davon, ob eine Sulfat- oder eine Chloridlösung benutzt wird.

Bei der Suche nach einer größtmöglichen Gewinnung von Kupfer ist gefunden worden, daß Pyritkristalle häufig ein völliges Freiliegen des Kupfereisensulfids gegenüber der Auslauglösung verhindern und dadurch ein Löslichwerden des Kupfers in dem Sulfidmate-

rial unterbinden. Zur Erhöhung der Kupfergewinnung auf über 99 % kann, wie gefunden worden ist, der Rückstand von dem ersten Auslaugen des x-Bornits oder Idaits zu einer Teilchengröße von mindestens etwa unter 0,074 mm (minus 200 mesh) zerkleinert werden, wodurch die Pyritkristalle "weggebrochen" werden und restliche Kupfereisensulfide gegenüber der Auslauglösung freigelegt werden.

Die Erfindung schlägt bei der Aufbereitung von Kupfereisensulfiderzkonzentraten für die hydrometallurgische Herstellung von metallischem Kupfer ein Verfahren zur Umwandlung der Kupfereisensulfide in den Erzkonzentraten in ein einem Auslaugen zu -gänglicheres Material vor, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Schwefeldampf den Erzkonzentraten unter Bildung von x-Bornit umgesetzt wird.

Die Erfindung schlägt außerdem ein Verfahren für die hydrometallurgische Herstellung von metallischem Kupfer aus Kupfereisensulfiderzkonzentraten vor, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- (a) Schwefeldampf mit den Erzkonzentraten unter Bildung eines hauptsächlich aus x-Bornit und Pyrit bestehenden Reaktionsprodukts umgesetzt wird,
- (b) das Reaktionsprodukt von der Stufe (a) mit einer Schwefelsäurelösung unter oxidierenden Bedingungen, so daß der größte Teil des Kupfers in dem Reaktionsprodukt löslich gemacht wird, ausgelaugt wird,
- (c) der feste Rückstand von der Stufe (b) zu einer Teilchengröße von mindestens etwa unter 0,074 mm (minus 200 mesh) zerkleinert wird,
- (d) der zerkleinerte Rückstand von der Stufe (c) mit einer Schwefelsäurelösung unter oxidierenden Bedingungen, um im wesentlichen das gesamte Restkupfer in dem Reaktionsprodukt der Stufe (a) löslich zu machen, ausgelaugt wird,
- (e) die das löslich gemachte Kupfer enthaltende Lösung oxidiert wird, so daß Eisen aus der Lösung ausfällt, und

(f) die Lösung, aus der das Eisen ausgefällt worden ist, unter Bildung von metallischem Kupfer und Regenerierung von Schwefelsäurelösung für eine Wiederverwendung bei den Auslaagestufen elektrolysiert wird.

Einzelne Merkmale der Erfindung sind der nachfolgenden Beschreibung und den dazugehörigen Zeichnungen zu entnehmen. In den Zeichnungen

ist die Figur 1 eine Querschnittsdarstellung eines Reaktionsgefäßes, das gemäß der Erfindung für die Sulfidierung von Kupfereisensulfiderzkonzentraten angewendet werden kann,

ist die Figur 2 eine Draufsicht der Reaktionskammerplatten in dem Reaktionsgefäß der Figur 1,

ist die Figur 3 eine Darstellung der Beziehung zwischen der Reaktionstemperatur und der Chalkopyritumwandlung für verschiedene Schwefelpartialdrücke beim Sulfidieren von Chalkopyriterzkonzentraten,

ist die Figur 4 eine Darstellung der besten Verweilzeiten beim Sulfidieren von Chalkopyriterzkonzentraten,

ist die Figur 5 eine Darstellung der Prozente Kupfer, die durch Auslaugen mit Schwefelsäure in Bezug auf x-Bornit und Idait extrahiert werden im Vergleich zu nichtsulfidierten kupferhaltigen Materialien,

ist die Figur 6 ein Fließschema des Verfahrens der Erfindung zur Bildung von metallischem Kupfer aus Chalkopyriterzkonzentraten unter Anwendung von Schwefelsäure als Auslaugmittel.

Gemäß der Erfindung werden Chalkopyrit- und andere Kupfereisensulfiderzkonzentrate mit Schwefeldampf zu anderen Kupfereisensulfidmineralien umgesetzt. Diese neuen Produkte mit einem erhöhten Schwefelgehalt sind im wesentlichen empfindlicher, d.h. zugänglicher, gegenüber einem Auslaugen als Chalkopyrit oder andere nicht mit Schwefel behandelte Kupfer-eisensulfidmineralien.

Das in den Figuren 1 und 2 dargestellte Reaktionsgefäß kann zur Behandlung von Kupfereisensulfiden gemäß der Erfindung ange-



wendet werden. Die Figur 5 ist ein senkrechter Querschnitt eines Reaktionsofens 1 vom modifizierten Herreshoff-Typ. Heizelemente 2 werden zum Erwärmen des Reaktionsgefäßes benutzt und sind neben der isolierenden Backsteinwand 3 angeordnet. Das Erzkonzentrat wird in das Reaktionsgefäß durch den Einlaßsternschalter 4 und die Leitung 5 eingetragen. Im Innern der Reaktionskammer aus korrosionsfestem Stahl sind 5 Platten 7 aus korrosionsfestem Stahl angeordnet (nur die untere Platte ist in der Figur 1 mit der Ziffer 7 markiert), von denen jede eine spaltartige Öffnung für den kontinuierlichen Strom des Erzkonzentrats aufweist. An dem Mittelschaft 8 jeder Platte sind 5 Schab- oder Abstreifmesser 9 aus korrosionsfestem Stahl befestigt, wie in der Figur 2 dargestellt ist. Das Erzkonzentrat wird waagrecht über jede Platte 7 gestrichen und tropft senkrecht nach unten durch die Schwerkraft auf die darunter befindliche Platte und verläßt schließlich die Kammer 6 in Form des Reaktionsprodukts durch die Leitung 10 und den Auslaßsternschalter 11.

Elementarer Schwefel, der außerhalb des Reaktionsgefäßes verflüssigt worden ist, wird durch die Leitung 12 zu der Schwefelentspannungskammer 13 geleitet, wo der Schwefel verdampft. Der verdampfte Schwefel wird durch die Leitung 14 in die Reaktionskammer 6 geleitet. Überschüssiger Schwefeldampf verläßt die Reaktionskammer durch die Leitung 10 und 15.

Stickstoff wird durch die Leitung 16 eingeleitet und wird als Trägerstoff für den Schwefeldampf und zur Einstellung des Schwefeldampfpartialdrucks benutzt. Weiterer Stickstoff wird in die Leitungen 5 und 10 bei 17 und 18 eingeleitet, um eine Stickstoffatmosphäre in der Reaktionskammer 6 aufrechtzuerhalten und die Einstellung des Schwefelpartialdrucks zu unterstützen.

Es wurde festgestellt, daß das hauptsächlich kupferhaltige Produkt (mindestens etwa 70 Gew.%) x-Bornit ist, und zwar aufgrund der Beschreibung von x-Bornit in dem Artikel von Yund und Kullerud mit der Bezeichnung "Thermal Stability of Assemblages in the Cu-Fe-S System;" Journal of Petrology, Vol. 7, Teil 3, Seiten 454-

88 (1966). Pyrit sowie etwas Bornit,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , und Idait,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_6$ , werden ebenfalls gebildet. Die beiden Hauptprodukte, Pyrit und x-Bornit, machen im allgemeinen mindestens etwa 85 Gew.-% des Reaktionsprodukts aus. In der nachfolgenden Tabelle I sind die Werte für die Röntgenbeugungsbilder für das durch Sulfidierung von Chalkopyriterzkonzentrat gemäß der Erfindung gebildete Material im Vergleich mit den für x-Bornit in dem Artikel von Yund u.a. angegebenen Werten und den Standardwerten für Bornit, Pyrit und anderen Mineralien angegeben.

Tabelle I siehe Seite 9

Tabelle I

Werte der  
Röntgenbeugungs-  
bilder von Proben

[illegible]

**2 $\theta$  - Aufnahmewinkel**

II - Intensität in Blitzen  
(in counts) je Sekunde

D - interplanarer Abstand in Angststrom-Einheiten

 $I/I_{\max}$  - relative Intensität in Prozent

Das Material, für das die Röntgenbeugungswerte in der Tabelle I angegeben sind, wurde durch behandeln von Chalkopyriterzkonzentrat mit Schwefeldampf, der bei einem Partialdruck von 200 mm Hg gehalten wurde, für 13 Minuten gebildet. Die Reaktionstemperatur betrug  $471^{\circ}\text{C}$ , und das Schwefel/Kupfer-Molverhältnis des Beschickungsmaterials für die Reaktionskammer war 1,3. Das in diesem Beispiel benutzte Chalkopyriterzkonzentrat sowie das in den anderen hier angegebenen Beispielen benutzte Chalkopyriterzkonzentrat wurde von der Grube Duval Corporation in Sierrita Nahe Tucson, Arizona, erhalten. Eine nasse chemische Analyse dieses Erzkonzentrats ergab 1,13 % säurelösliches Kupfer, 2,48 % Nicht-Chalkopyrit-Kupfer, 23,23 % Chalkopyrit-Kupfer, 23,1 % Eisen und 30,3 % Schwefel.

Den in der Tabelle I angegebenen Röntgenbeugungswerten kann entnommen werden, daß ein gewisser Teil von den x-Bornit-Maxima einen gewissen Teil von den Pyrit-Maxima überlappt, was eine positive Identifizierung des Materials entweder als Pyrit oder als x-Bornit verhindert. Z.B. hat das Maximum bei einem  $2\theta$ -Wert von  $47,50^{\circ}$  eine viel höhere Intensität relativ zu dem Maximum bei dem  $2\theta$ -Wert von  $56,32^{\circ}$ , als sie bei einer Pyritprobe bekannt ist. Das Maximum bei dem  $2\theta$ -Wert von  $47,50^{\circ}$  in der Probe in der Tabelle I beträgt etwa 140 % von dem Maximum bei dem  $2\theta$ -Wert von  $56,32^{\circ}$ , während bei einer bekannten Pyritprobe es nur etwa 40 % von dem Maximum bei dem  $2\theta$ -Wert von  $56,32^{\circ}$  ausmacht.

Daher wurde zur Erzielung einer positiveren Identifizierung des x-Bornits eine bekannte Bornitprobe mit Schwefeldampf unter gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Die einzige unterschiedliche Reaktionsbedingung war die Anwendung eines 1,0-Schwefel/Kupfer-Beschickungsmolverhältnisses. Die Röntgenbeugungswerte für das erhaltene Produkt werden in der Tabelle II angegeben und zeigen, daß das Material unter Zugrundelegung der in dem genannten Artikel von Yund u.a. angegebenen Werte x-Bornit ist.

#### Tabelle II

- 11 -

Tabelle II

Werte der  
Röntgenstrahlenbeugungs-  
bilder von Proben

Standardwerte für:

			X-Bornit		( Quarz )	
$2\theta$	I	D	D	I/I max	D	I/I max
20,98	40	4,23			4,26	35
26,76	170	3,33			3,343	100
28,66	200	3,11	3,11	48		
33,16	180	2,699	2,699	43		
47,58	420	1,910	1,910	100		
56,38	90	1,630	1,630	21		
59,20	30	1,559	1,559	7		

Die genaue Beziehung von x-Bornit zu Bornit ist nicht völlig geklärt, wie in dem Artikel von Yund angegeben ist. Yund und Kullerud nehmen an, daß x-Bornit etwas mehr Schwefel enthält, als der stöchiometrischen Zusammensetzung von Bornit,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , entspricht. Die Umsetzung von Schwefel mit Chalkopyrit unter Bildung von x-Bornit ist wahrscheinlich der Umsetzung ähnlich, nach der Bornit gebildet wird, die nach folgendem Schema verläuft:



Bei den theoretischen Studien über die Phasenbeziehung war es Yund und Kullerud möglich, x-Bornit durch Anlassen bzw. Glühen schwefelreicher synthetischer Bornite bei einer Temperatur unter etwa  $140^\circ \text{C}$  zu bilden. Obwohl x-Bornit an einigen geologischen Standorten vorkommt, findet sich kein Vorschlag in dem Artikel von Yund oder nach dem sonstigen Stand der Technik für Mittel und Wege zur Herstellung von x-Bornit im industriellen Maßstab, wie sie hier angegeben sind.

Die Reaktionstemperatur für die Bildung von x-Bornit kann von der Temperatur, bei der Schwefel verdampft, etwa  $440^\circ \text{C}$ , bis etwa  $530^\circ \text{C}$  reichen. Die optimale Temperatur zum Sulfidieren von Chalkopyriterzkonzentraten beträgt, wie gefunden worden ist, etwa 460 bis etwa  $500^\circ \text{C}$ .

Bei der Behandlung von Chalkopyriterzkonzentraten fördern Schwefelpartialdrücke über etwa 200 mm Hg die Umsetzung mit Chalkopyrit. Eine Zunahme des Schwefelpartialdrucks von etwa 200 mm Hg bis auf etwa 1 Atmosphäre scheint nicht die Umsetzung auf eine oder die andere Weise zu beeinflussen. Genügend Schwefel sollte zu Beginn in den Reaktionskessel eingetragen, um den Partialdruck bei etwa 200 bis 760 mm Hg zu halten. Es ist gefunden worden, daß dieses leicht bewerkstelligt werden kann, wenn ein Schwefel/Kupfer-Beschickungsmolverhältnis von etwa 1,2 bis etwa 1,6 angewendet wird. Um den erwünschten Schwefelpartialdruck zu erhalten, wird weiterer Schwefel während der Umsetzung eingetragen, so daß der umgesetzte Schwefel ersetzt wird. Die Figur 3 zeigt die prozentuale Umwandlung

von Chalkopyrit als eine Funktion von der Temperatur und dem Schwefelpartialdruck.

Eine Mindestverweildauer (definiert als die Dauer, die das Erz in der Reaktionskammer verweilt) von etwa 6 Minuten ist erforderlich, um eine hohe Umwandlung von Chalkopyrit während der Sulfidierungsreaktion bei optimalen Bedingungen zu erzielen. Dieses ist in der Figur 4 dargestellt. Das Diagramm in der Figur 4 zeigt außerdem, daß eine Zunahme der Verweildauer keinen wesentlichen Einfluß auf die Verminderung des Anteils von restlichem Chalkopyrit in dem Reaktionsprodukt hat.

Wenn das hauptsächlich aus x-Bornit bestehende Reaktionsprodukt bei der Reaktionstemperatur unter einer Stickstoffatmosphäre für eine weitere Zeitdauer gehalten wird, wird ein unterschiedliches Produkt gebildet, das hauptsächlich Bornit ist. Dieses kann der Tabelle III entnommen werden, die die Röntgenbeugungswerte für das Endreaktionsprodukt wiedergibt, das beim Erwärmen von sulfidiertem Chalkopyrit bei 471°C für 12 Minuten in einer Stickstoffatmosphäre erhalten worden ist.

Tabelle III

# Werte von Röntgenbeugungsbildern von Proben

29 ~ Aufnahmewinkel D - interplanarer Abstand in Angstrom-  
I - Intensität in Blitzen Einheiten  
I/I - max -relative Intensität in Prozent  
je Sekunde



Unter optimalen Reaktionsbedingungen beträgt die Menge von restlichem Chalkopyrit in dem Reaktionsprodukt etwa 1 bis 3 % gemäß der nassen chemischen Analyse. Zur weiteren Verminderung des restlichen Chalkopyrits kann das Reaktionsprodukt zu der Reaktionskammer zurückgeführt und, wie oben beschrieben ist, behandelt werden. Das Hauptprodukt bei einem solchen Kreislaufverfahren ist jedoch Idait anstelle von x-Bornit. Wie weiter unten erörtert wird, ist Idait dem x-Bornit hinsichtlich der Zugänglichkeit gegenüber einem Auslaugen ähnlich. Die Tabelle IV gibt Röntgenbeugungswerte für das Reaktionsprodukt, das durch Rückführen des zunächst erhaltenen Reaktionsprodukts und einer Behandlung bei 471°C für 13 Minuten erhalten worden ist. Das Schwefel/Kupfer - Beschickungsmolverhältnis war 1,39, und der Schwefelpartialdruck wurde bei 208 mm Hg gehalten.

Tabelle IV

Tabelle IV

Werte von Röntgenbeugungs- bildern von Proben			Standardwerte für:			Pyrit			x-Bornit			SiO <sub>2</sub> (Quarz)			Chalkopyrit			MoS <sub>2</sub>		
Idait			I/I			D			D			D			D			D		
2θ	I	D	D	I/I	max	D	I/I	max	D	I/I	max	D	I/I	max	D	I/I	max	D	I/I	max
14,52	35	6,10																		
20,00	15	4,44																		
20,96	15	4,23																		
23,90	20	3,72	3,723	10																
26,68	35	3,34																		
27,32	55	3,26	3,265	25																
27,62	40	3,23																		
28,06	55	3,18																		
28,54	230	3,12	3,134	100																
29,46	20	3,03																		
31,74	160	2,817	2,818	80																
32,04	130	2,791	2,792	60																
33,14	220	2,701																		
36,60	20	2,453	2,456	6																
37,16	125	2,417																		
40,86	125	2,207																		
42,52	20	2,124	2,123	8																
47,52	130	1,912																		
48,20	155	1,886	1,887	65																
49,36	115	1,845	1,845	65																
56,34	205	1,632																		
56,92	35	1,616	1,618	10																
59,04	80	1,563	1,564	30																
61,74	45	1,501																		
64,36	55	1,446																		

2θ - Aufnahmewinkel  
 I - Intensität in Blitzen je Sekunde  
 D - interplanarer Abstand in Angstrom - Einheiten  
 I/I - relative Intensität in Prozent

Das Sulfidieren von Chalkopyrit und anderen Kupfereisensulfidmineralien ist besonders für eine kontinuierliche Verfahrensführung geeignet. Die Reaktionsdauer ist relativ kurz, und das Reaktionsprodukt kann leicht gehandhabt und transportiert werden, weil es in körniger Form vorliegt.

Im Gegensatz zu der Dampfphasenreaktion gemäß der Erfindung führt die Flüssigphasenreaktion nach dem Stand der Technik, d.h. das Erwärmen eines Gemischs von festem Schwefel und Kupfereisensulfiderzkonzentraten bis zu dem Punkt, an dem der Schwefel verflüssigt und auch möglicherweise verdampft wird, zu einem Reaktionsprodukt, das schwierige Probleme hinsichtlich der Handhabung des Materials aufgibt. Große Stücke von dem Produkt, das, wie festgestellt worden ist, hauptsächlich aus Idait besteht, werden gebildet, und häufig klebt das Produkt an den Wandungen der Reaktionskessel an und verschmutzt diese Wandungen. Daher muß das Flüssigphasenreaktionsprodukt vor dem Auslaugen zu einer feinen Teilchengröße zerkleinert werden. Außerdem ergeben sich bei der Flüssigphasenreaktion aufgrund des Verschmutzens des Reaktionskessels Schwierigkeiten bei der normalen ansatzweisen und der kontinuierlichen Verfahrensführung.

Bei dem Dampfphasensulfidieren von Chalkopyrit ist die Teilchengröße des Produkts praktisch geringer als die des eingespeisten Chalkopyriterzkonzentrats. Z.B. war der in Bezug auf die Masse mittlere Durchmesser von den Chalkopyriterzkonzentratteilchen 0,091 mm, wobei nur 48 Gew.-% ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,074 mm passierten. Nach dem Dampfphasensulfidieren des Chalkopyriterzkonzentrats war der in bezug auf die Masse mittlere Durchmesser der Teilchen des erhaltenen Produkts 0,068 mm, und 87 Gew.-% dieser Teilchen passierten ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,074 mm.

Das Ziel der Sulfidierungsreaktion ist die Bildung eines Kupfereisensulfidmaterials, aus dem das Kupfer schnell in angemessenen Mengen durch übliche Auslaugmittel, wie z.B. Schwefelsäure-Sauerstoff-Lösungen, Schwefelsäure-Eisen-III-sulfat-Lösungen

und Eisen-III-chlorid- und / oder Kupfer-ii-chlorid-Lösungen, bei relativ niedrigen Drücken und Temperaturen ausgelaugt werden kann.

Ein Verfahren zum Auslaugen von Chalkopyrit mit Schwefelsäure und Sauerstoff unter Druck ist von Vizsolyi u.a. in dem Journal of Metals, November 1967, Seite 52 angegeben. Um mindestens 98 % von dem Chalkopyrit innerhalb von 3 Stunden löslich zu machen, sind die Teilchen zu einer solchen Größe zerkleinert worden, daß 99,5 % ein Sieb mit einer lichten Maschenweite 0,044 mm passierten, und war ein 50%iger stöchiometrischer Überschuß von Schwefelsäure erforderlich. Der Sauerstoffpartialdruck wurde bei 35 at und die Temperatur wurde bei 116°C gehalten.

In der US-Patentschrift 3 459 535 beschreiben Vizsolyi u.a. ein Verfahren zum Auslaugen eines Covellit-Pyrit-Materials mit Sauerstoff und Schwefelsäure bei 90°C und einem Sauerstoffdruck von 4,9 at. Das covellit-Pyrit-Material wurde durch Umsetzen von Schwefel mit Chalkopyrit in einem Reaktionskessel für eine ansatzweise Umsetzung bei 475°C für 2 Stunden hergestellt. Fester Schwefel und Chalkopyriterzkonzentrat wurden in den Reaktionskessel eingetragen und dann auf 475°C erwärmt, Das erhaltene Material mußte vor dem Auslaugen zerbrochen und zu einer Teilchengröße von praktisch 100 % unter 0,044 mm zerkleinert werden. Während der Auslaugstufe waren 5 Stunden Verweildauer erforderlich, um Kupferextraktionen über 98,5 Gew.-% zu erzielen, und unter diesen Bedingungen wurden 53 Gew.-% des Eisens aus dem Pyrit ausgelaugt.

Bei der Erfindung können über 98,5 % des Kupfers löslich gemacht werden, und zwar in nur 2 Stunden, durch Auslaugen der sulfidierten Kupfereisensulfide mit Schwefelsäure und Sauerstoff. Für eine Reihe von Beispielen wurden die Kupfereisensulfide von dem Dampfphasenreaktionskessel nicht zerkleinert, wie bei den bekannten Verfahren, sondern nur gesiebt, um Teilchen mit einer Größe über 0,149 mm zu entfernen, und wurden dann unter Druck in einem Autoklaven unter Anwendung nur einer Stufe ausgelaugt. Die

nachfolgende Tabelle V zeigt: (A) Die Zusammensetzung der Kupfer-eisensulfide, die beim Dampfphasensulfidieren von Chalkopyrit - erzkonzentraten erhalten werden; (B) die Ergebnisse der Auslaug- teste mit sulfidiertem Erz; (C) die Ergebnisse der Auslaugteste mit Chalkopyriterz; und (D) die Reaktionsbedingungen für diese Auslaugteste.

Tabelle V

Bedingungen und Ergebnisse des Auslaugens unter Druck unter An - wendung von Schwefelsäure und Sauerstoff

A.

Zusammensetzung der Kupfer-eisensulfide (sulfidiertes Erz)

Sulfidierte Erzprobe	Nasse chemische Analyse (Gew.-%)			Analyse mittels Rönt- genbeugung
	Cu	Fe	S	
Nr. 1	24,71	24,19	36,19	2-3%Chalkopyrit, Rest x-Bornit und Pyrit
Nr. 2	24,71	24,90	36,10	4-5 % Chalkopyrit, Rest x-Bornit und Pyrit

B.

Auslaugteste mit sulfidiertem Erz

Test Nr.	Sulfidierte Erzprobe	Verweil- dauer (Stunden)	Gew.-% löslich gemacht			Materialrest (Gew.-%)		
			Cu	Fe	S	Cu	Fe	S
1	Nr. 1	2	98,5	27,0	0,2	104,8	90,8	97,6
2	Nr. 1	2,5	98,8	27,0	1,3	103,9	92,1	99,3
3	Nr. 2	2	99,0	37,1	8,0	95,0	86,5	97,1

- 20 -

C.Auslaugtest mit Chalkopyriterz

Rest Nr.	Verweildauer (Stunden)	Gew.-% löslich gemacht			Materialrest (Gew.-%)		
		Cu	Fe	S	Cu	Fe	S
4	2	57,1	24,1	-17,4	127,5	104,8	107,0
5	2	55,4	31,3	-10,4	112,1	98,8	100,7

Anmerkung: Für den Test Nr. 4 wurde der Chalkopyrit bei 475°C in einer Stickstoffatmosphäre vor dem Auslaugen getrocknet.

D.Reaktionsbedingungen

Temperatur : 70°C

Sauerstoffpartialdruck: 6,3 at

Geschwindigkeit des Rührers: 1500 rpm

Gew.-% Schwefelsäure in der Auslaugflüssigkeit: 13,0 %

G Auslaugflüssigkeit je G sulfidiertes Erz: 3,76

Der Tabelle V kann entnommen werden, daß nur 55 - 57 % Kupfer beim Auslaugen von Chalkopyriterz löslich gemacht werden, während demgegenüber beim Auslaugen von sulfidiertem Erz 98,5 - 99,0 % löslich gemacht werden. Außerdem wurden nur 27 - 37 % des Eisens in dem sulfidierten Erz löslich gemacht.

Die Werte in der Tabelle VI zeigen den Vorteil des Auslaugens von x-Bornit oder Idait gegenüber natürlichem Bornit- oder Covelliterz. Alle diese Auslaugteste wurden bei einem Sauerstoffpartialdruck von 4,9 at und 105°C unter Anwendung von etwa 13,0 Gew.-% Schwefelsäure und 3,7 g Säurelösung je g Erzmaterial durchgeführt. Die Geschwindigkeit des Rührers war 1500 ppm, und die Teilchengröße des Erzmaterials betrug unter 0,074 bis über 0,044 mm (minus 200 plus 325 mesh). Die Tabelle VI und die Figur 5 zeigen die Ergebnisse der Auslaugteste und erläutern den signifikanten Unterschied in den Auslaugeigenschaften der verschiedenen Materialien. Die sulfidierten Materialien, Idait und x-Bornit, lassen sich wesentlich leichter mit Säure auslaugen als die anderen Materialien.

Tabelle VI

Bedingungen und Ergebnisse des Auslaugens unter Druck unter Anwendung von Schwefelsäure und Sauerstoff

Test Nr.	Ausgelaugtes Material	Verweil- dauer (Stunden)	Gew.-% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> zu Beginn	Materialrest (Gew.-%)				Gew.-% löslich gemachtes Material		Chemische Analyse von ausge- laugtem Rückstand			
				Materialrest (Gew.-%)				Gew.-% löslich gemachtes Material		Chemische Analyse von ausge- laugtem Rückstand			
				Cu	Fe	S		Cu	Fe	S		Säure- lösliches Kupfer	Kupfer als Chalko- pyrit
1	x-Bornit(1)	1	12,98	101,7	96,6	93,3	97,0	30,6	11,6			0,51	0,43
2	x-Bornit(1)	1,5	12,98	102,8	101,1	95,1	97,5	27,5	10,2			0,45	0,25
3	x-Bornit(1)	2	12,98	102,3	99,4	97,7	98,5	37,4	11,7			0,34	0,15
4	natürlicher Covellit	1	12,98	94,1	87,7	96,4	58,0	19,6	-8,4				
5	natürlicher Covellit	1,5	13,13	93,1	83,3	94,2	67,0	24,9	-4,7				
6	natürlicher Covellit	2	13,13	92,5	85,2	91,3	79,2	26,8	-5,1				
7	natürlicher Bornit	1	13,13	100,1	118,9	97,4	79,2	58,7	-44,1				
8	natürlicher Bornit	1,5	13,13	102,3	103,0	90,6	87,0	72,0	-39,5				
9	natürlicher Bornit	2	13,13	99,8	100,4	94,2	92,6	78,1	-33,7				
10	Idait(2)	1,5	12,97	101,3	103,4	102,2	93,8	20,9	3,2				
11	Idait(2)	2	12,97	97,0	103,4	105,1	94,3	21,0	-3,7				
12	Idait(2)	2	13,13	101,0	104,0	98,7	95,9	24,1	5,8			0,39	0,21
13	Idait(2)	1,5	13,13	105,3	104,2	87,1	89,8	18,2	13,1			0,23	0,34
14	Idait(2)	2,5	13,13	102,2	98,6	95,0	97,0	33,5	11,1			0,34	0,21

(1) Zusammensetzung nach Röntgenbeugung ist hauptsächlich x-Bornit und Pyrit mit etwa 4% Chalcopyrit und etwas Idait.

(2) Zusammensetzung nach Röntgenbeugung ist hauptsächlich Idait und Pyrit mit etwa 1% Chalcopyrit und etwas x-Bornit und Bornit (Dampfphasenherstellung)

Bei dem Versuch, die Kupfergewinnung auf ein Höchstmaß zu steigern, wurde mittels Mikrophotographien festgestellt, daß Pyritkristalle willkürlich in den Kristallen von sulfidierten Kupfereisensulfiden während der Dampfphasensulfidierungsreaktion eingebettet wurden. In einigen Fällen waren 2-3 % des gesamten Kupfers eingeschlossen, in der Form von Kupfereisensulfidkristallen, durch die Pyritkristalle eingeschlossen und wurden so vor der auslaugenden Lösung abgeschirmt. Die Erfindung stellt demnach ein Verfahren zum Auslaugen des von den Pyritkristallen eingeschlossenen Kupfers zur Verfügung.

Es wurde überraschenderweise festgestellt, daß durch Zerkleinern des Rückstands von einer einstufigen Auslaugreaktion unter Druck, während welcher der größte Teil ( mindestens etwa 80 % ) des Kupfers löslich gemacht worden war, die Pyritkristalle " weggebrochen " werden können, wodurch die restlichen Kupfereisensulfide gegenüber den Auslaugmitteln freilagen. Durch dieses Verfahren ist es möglich, im wesentlichen das gesamte Kupfer oder mehr als etwa 99 % Kupfer in den durch die Anwendung der Dampfphasensulfidierungsreaktion gebildeten Kupfereisensulfiden löslich zu machen. Es ist gefunden worden, daß durch ein sehr starkes Zerkleinern des sulfidierten Erzes vor einem Auslaugen das Löslichmachen des Kupfers praktisch nicht erhöht wird.

Zur Erläuterung dieses Verfahrens für eine größtmögliche Kupfergewinnung wurden Kupfereisensulfid-Pyrit-Produkte von der Dampfphasensulfidierungsreaktion gesiebt, um Teilchen zu erhalten, die zu 100 % ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,149 mm passierten. Dieses Material wurde in einem Autoklaven mit Schwefelsäure und Sauerstoff unter Druck ausgelaut. Der gewaschene Rückstand wurde zu einer Teilchengröße unter 0,044 mm oder unter 0,074 mm zerkleinert, um die Pyritkristalle " wegzubrechen ", und dann erneut mit frischer Auslauglösung ausgelaut. Die Bedingungen und Ergebnisse beider Stufen von diesen Testen werden in der Tabelle VII angegeben.



Tabelle VII

Bedingungen und Ergebnisse der zweistufigen Auslaugtests

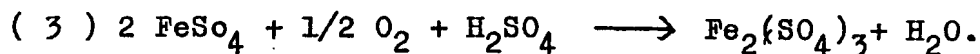
Test Nr.	Stufe	Ausgelaugtes Material	Teilchen-größe des Material	Gesamt-Verdrückung at	weilzeit Stun-den	Gew.-% löslich gemachtes Material			Gew.-% löslich gemachtes Material in beiden Stufen			Materialrest von einer Stufe (Gew.-%)		
						H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g Cu	Fe	S	Cu	Fe	S	Cu	Fe	S
1	1	x-Bornit	unter 0,149	6,2	2	2,0	96,6	48,2	23,6			103,4	92,7	93,2
2	2	Rückstand	unter 0,044	6,2	1	59,5	92,0	39,9	24,5	99,7	68,8	42,3	81,5	86,9
2	1	x-Bornit	unter 0,149	6,2	3	2,0	82,7	48,7	24,8			110,4	92,8	91,8
2	2	Rückstand	unter 0,044	6,2	2	11,8	94,7	47,1	29,0	99,1	72,9	46,6	107,3	98,5
3	1	x-Bornit	unter 0,149	6,2	3	2,0	96,1	55,3	29,4			105,1	90,8	90,6
3	2	Rückstand	unter 0,044	6,2	1	29,7	87,2	34,5	17,5	99,5	70,7	41,7	92,4	97,7
4	1	x-Bornit	unter 0,149	4,8	2	2,0	93,7	44,5	24,6			97,0	82,6	83,6
4	2	Rückstand	unter 0,044	4,8	2	32,3	91,5	44,8	30,8	99,5	69,4	47,9	90,7	98,0
5	1	x-Bornit	unter 0,149	4,8	1	2,0	87,2	28,8	5,9			114,0	87,9	92,9
5	2	Rückstand	unter 0,074	4,8	1	15,9	67,6	23,4	16,3	95,8	46,2	21,3	98,0	103,9
6	1	x-Bornit	unter 0,149	6,2	1	2,0	89,5	35,4	8,9			112,5	87,7	92,7
6	2	Rückstand	unter 0,074	6,2	1	19,3	75,7	27,9	15,4	97,4	53,9	23,0	101,6	101,0
7	1	x-Bornit	unter 0,149	6,2	2	2,0	95,8	49,8	22,1			106,6	88,8	91,0
7	2	Rückstand	unter 0,074	6,2	1	49,2	78,2	29,2	15,3	99,1	64,4	34,0	101,7	102,6
8	1	x-Bornit	unter 0,044	6,2	2	2,0	95,7	37,7	15,0			102,8	108,5	93,9
8	2	Rückstand	unter 0,044	4,8	2	47,7	94,0	55,7	26,7	99,7	72,4	37,6	85,4	89,4

Die bei der Auslaugreaktion unter Druck erhaltene klare (pregnant) Flüssigkeit enthält eine erhebliche Menge Eisen, das entfernt werden muß, bevor die Kupfersulfatlösung der Elektrolyse unterworfen wird, um metallisches Kupfer zu bilden. Überschüssiges Eisen in der Elektrolysezelle vermindert die Kathodenleistungsfähigkeit und kann zu einer Verunreinigung des Kupfers beitragen.

Es ist gefunden worden, daß das Eisen durch Ausfällen als jarositisches Eisenoxid-sulfat entfernt werden kann. Das Verhältnis von Sulfationen zu Eisen in dem kombinierten ausgefallten Material, ist, wie festgestellt worden ist, im wesentlichen das der Verbindung Jarosit. Diese Verbindung wird aus einer sauren Lösung bei pH-Werten von 1,5 und darüber ausgefällt. Weil die klare Flüssigkeit von der Auslaugreaktion überschüssige Schwefelsäure enthält, reichen die pH-Werte von 0,5 bis 1,0. Daher muß diese überschüssige Schwefelsäure neutralisiert werden, bevor Jarosit ausgefällt werden kann. Bei der Erfindung kann die Neutralisation der Schwefelsäure mit Zementkupfer oder Kupferschnittzeln nach der folgenden Gleichung vorgenommen werden:

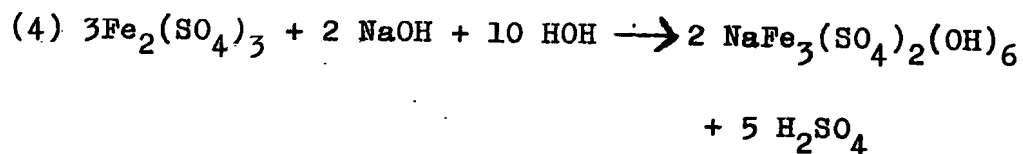


Der Oxidationszustand von Eisen im Jarosit ist  $+3$ , und daher müssen irgendwelche Eisen-II-ionen in der Flüssigkeit zu Eisen-III-ionen oxidiert werden. Dieses wird durch Oxidation mit Sauerstoff wie folgt bewirkt:



Natriumionen für die Jarositbildung können durch solche Natriumverbindungen, wie Natriumhydroxid oder Natriumcarbonat, zur Verfügung gestellt werden. Wenn Natriumhydroxid benutzt

wird, ist anzunehmen, daß die Reaktion folgendermaßen abläuft:



Die vorstehenden Reaktionen können in einem Reaktionsgefäß ausgeführt werden, oder das Zementkupfer und das Natriumhydroxid können vor der Oxidationsstufe zugegeben werden. Die Reaktion ist in einem Standardautoklaven ausgeführt worden, in dem die unter Druck durchgeführten Auslaugteste vorgenommen worden sind. Die klare Flüssigkeit, das Zementkupfer und das Natriumhydroxid wurden gleichzeitig in den Autoklaven eingetragen. Die Temperatur wurde erhöht, und der Sauerstoff wurde dann unter Druck eingetragen.

Eine hohe Temperatur wurde angewendet, weil diese zu einem leichter filtrierbaren Niederschlag führt. Die Geschwindigkeit der Oxidation der Eisen-II-ionen zu den Eisen-III-ionen nahm mit der Anwendung hohen Drucks zu.

Eine Reihe von Versuchen wurden durchgeführt, während welcher etwa 80 % des Eisens in der klaren Lösung entfernt wurden. Sehr wenig Kupfer blieb in dem Rückstand mit dem Eisen zurück. Für diese Tests wurde genügend Zementkupfer zu der Flüssigkeit gegeben, so daß der pH-Wert bis auf 1,5 bis 2,0 gebracht wurde, und es wurde genügend Natriumhydroxid zugegeben, um eine Umsetzung nach der Gleichung (4) in befriedigender Weise zu ermöglichen. Die Bedingungen für die Durchführung dieser Tests waren folgende:

Temperatur: 115° C

Kontaktzeit: 2 Stunden

Sauerstoffpartialdruck: 4,9 at

Gesamtdruck: 6,7 at      Geschwindigkeit des Rührers: 1500 rpm

Die Tabelle VIII enthält die Bedingungen und die Ergebnisse dieser Tests.

Tabelle VIII

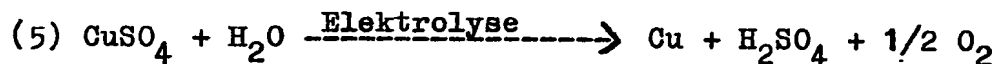
Bedingungen und Ergebnisse der Tests zur Entfernung von Eisen

Test Nr.	g Flüssig-Flüssigkeits- keitsbeschickungs- material			g 100%es NaOH			Flüssigkeitsprodukt Gew.-- %			Ausgelaug- ter Rück- stand Gew.--%			Materialrest (Gew.--%)			
	Cu	Fe	S	Cu	Fe	S	Cu	Fe	S	Cu	Fe	S	Cu	Fe	S	
1	300	5,65	1,40	4,29	9,0	0,3	4,43	0,14	1,89	1,5	1,4	45,2	-	120,8	113,8	-
2	300	6,20	1,04	3,60	2,0	2,0	3,86	0,11	1,69	1,45	1,6	39,6	-	121,1	105,8	-
3	300	5,89	1,89	4,27	3,0	1,1	5,89	0,16	3,2	1,1	0,9	28,1	-	93,3	85,1	-
4	600	5,75	1,96	-	9,0	2,0	6,32	0,29	-	1,1	1,0	30,9	-	102,7	94,3	-
5	600	5,65	1,72	4,04	10,75	2,2	7,69	0,29	3,72	-	1,2	26,3	9,23	90,8	98,2	101,0
6	600	5,65	1,12	3,51	10,0	0	4,47	0,16	-	1,5	2,6	25,3	-	101,9	77,9	-
7	1263	9,03	1,79	5,87	30	4,8	4,39	0,14	2,08	-	1,3	17,1	4,4	81,8	81,8	-
8	300	6,94	1,85	5,58	0	15	6,37	0,24	4,89	-	3,4	29,3	12,9	98,8	81,8	-

Analyse des benutzten Zementkupfers in Gew.-%:

Cu - 83,6 %  
 Fe - 8,0 %  
 S - 0,4 %

Nachdem etwa 80 % des Eisens aus der klaren Flüssigkeit entfernt worden sind, enthält die Lösung etwa 6 - 8 % Kupfer, 0,2 - 0,4 % Eisen und 1 - 3 % freie Schwefelsäure. Das Kupfer in dieser Lösung kann in metallischer Form durch übliche Elektrogewinnungsmethoden gewonnen werden. Die Gleichung (5) gibt die Umsetzung in der Elektrolysezelle wieder:



Etwa 60 % des Kupfers in der Kupfersulfatlösung werden während der Elektrolyse unter den folgenden Bedingungen entfernt:

Temperatur: 30 - 50 ° C  
 Kontaktzeit: 14 - 21 Stunden  
 Spannung: 1,6 - 2,5 Volt  
 Stromdichte: 7-25 A/929 cm<sup>2</sup>  
 Stromwirkungsgrad: Etwa 85 %

Die Bedingungen und Ergebnisse typischer Elektrogewinnungsteste werden in der Tabelle IX angegeben:

Tabelle IX

Ergebnisse und Bedingungen von Elektrogewinnungstesten

Test Nr.	1	2	3
<u>Bedingungen:</u>			
Temperatur (°C.):	30	30	30
Spannung (Volt):	2,0	2,0	2,3
Stromdicht (A/929 cm <sup>2</sup> )	7,0	7,0	25
Beschickungsflüssigkeit (wt.%):			
Cu	3,5	3,5	3,4
Fe	0,13	0,4	0,6
S	4,3	4,3	4,5
Kontaktzeit (Stunden)	21	21	9
<u>Ergebnisse:</u>			
Stromwirkungsgrad	88	71	78
% entferntes Kupfer	61	51	54
Geschwindigkeit der Kupferverarmung (g / Stunde) :	1,2	0,97	2,3

Ein anderer Vorteil des oben beschriebenen Verfahrens liegt darin, daß die Zementkupfer- oder Kupferschnitzelreinigung in den gesamten Prozeß eingegliedert werden kann. Wie oben angegeben worden ist, wird Zementkupfer oder werden Kupferschnitzel dem System zugegeben, um überschüssige Schwefelsäure in der Eisenentfernungsstufe zu neutralisieren. Eine Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung, bei der Schwefelsäure als Auslaugmittel benutzt wird, ist in dem Fließschema in der Figur 6 dargestellt.

Bei der Behandlung von Chalkopyriterzkonzentraten werden die Erzkonzentrate in den Sulfidierungsreaktionskessel 101 durch die Leitung 102 eingetragen. Geschmolzener Schwefel wird in den Reaktionskessel 101 durch die Leitung 103 eingeführt, wo er verdampft, bevor er mit den Erzkonzentraten vermischt wird. Der verdampfte Schwefel wird vorzugsweise bei einem Partialdruck von mindestens 200 mm Hg gehalten. In dem Reaktionskessel werden die Erzkonzentrate in einer so geringen Zeitspanne wie 6 Minuten bei einer Temperatur von etwa 470°C sulfidiert, wodurch der größte Teil des Chalkopyrits in x-Bornit und Pyrit umgewandelt wird. Überschüssiger Schwefel wird durch die Leitung 104 abgezogen.

Das sulfidierte Erz von dem Reaktionskessel 101 wird dann durch die Leitung 105 zur ersten Auslaugstation 106 geleitet, in die außerdem Schwefelsäurelösung durch die Leitung 107 und genügend Sauerstoff durch die Leitung 108 geleitet wird, um einen Partialdruck von etwa 6,7 at aufrechtzuerhalten. Die saure Oxidationsauslauglösung macht bei einer Temperatur von etwa 105°C das Kupfer in dem Erz in etwa 2 Stunden löslich.

Die Auslaugaufschlammung von der ersten Auslaugstufe wird dann durch die Leitung 109 zu der ersten Trennvorrichtung 110 geleitet, In dieser Vorrichtung werden die festen Stoffe, die hauptsächlich aus einer kleinen Menge unumgesetz-

ter Kupfereisensulfide, elementarem Schwefel und unlöslichem Rückstand bestehen, von der Kupfersulfat, Eisen-II-sulfat und unumgesetzte Schwefelsäure enthaltenden Lösung getrennt. Die festen Stoffe werden durch die Leitung 111 zu der Zerkleinerungsstufe 112 transportiert, und die Lösung wird zur Eisenentfernungsstufe 114 durch die Leitung 113 geführt.

In der Zerkleinerungsstufe werden die festen Stoffe mittels einer üblichen Vorrichtung zur Verringerung der Teilchengröße bis zu einer Größe von mindestens unter 0,074 mm zerkleinert. Die zerkleinerten festen Stoffe werden dann zu der zweiten Auslaugstufe 116 durch die Leitung 115 transportiert.

Um im wesentlichen das gesamte Restkupfer in den Kupfereisensulfiden löslich zu machen, wird Sauerstoff in die zweite Auslaugstufe durch die Leitung 117 und regenerierte Schwefelsäurelösung durch die Leitung 118 eingetragen. Die Reaktionsbedingungen sind im wesentlichen die gleichen wie die in der ersten Auslaugstufe. Die erhaltene Aufschlammung wird dann zu der zweiten Trennvorrichtung 120 durch die Leitung 119 transportiert.

In der Vorrichtung 120 werden übliche Trennmittel benutzt, um die Lösung, die überschüssige Schwefelsäure, Eisen-II-sulfat und Kupfersulfat enthält, von dem festen Material zu trennen, das hauptsächlich aus elementarem Schwefel und unlöslichem Rückstand besteht, die durch die Leitung 121 abgezogen werden. Gewünschtenfalls kann der elementare Schwefel von dem Rückstand durch dem Fachmann bekannte Mittel abgetrennt werden. Die Lösung wird aus der Vorrichtung 120 durch die Leitung 122 abgezogen und mit der regenerierten Schwefelsäurelösung kombiniert, die der ersten Auslaugstufe durch die Leitung 107 zugegeben wird.

Bei der Eisenentfernungsstufe 114 wird die klare Lösung,

die Kupfersulfat, Eisen-II-sulfat und überschüssige Schwefelsäure enthält, zunächst so behandelt, daß die überschüssige Schwefelsäure durch Zugabe von Zementkupfer durch die Leitung 123 neutralisiert wird. Sauerstoff in einer genügenden Menge, um einen Partialdruck von etwa 4,9 at aufrechtzuerhalten, wird durch die Leitung 124 eingeleitet, um die Eisen-II-ionen zu Eisen-III-ionen zu oxidieren, und Natriumhydroxid wird durch die Leitung 125 zugegeben, um das Eisen-III-Eisen als jarositisches Eisenoxid-sulfat auszufällen. Die bevorzugte Reaktionstemperatur ist 115°C, und die normale Kontaktzeit beträgt 1 - 2 Stunden.

Die Aufschlammung von der Eisenentfernungsstufe 114 wird durch die Leitung 126 zu der Eisenabtrennvorrichtung 127 geleitet, in der das jarositische Material von der Lösung abgetrennt wird, die hauptsächlich Kupfersulfat und etwas Eisen-III-sulfat enthält. Das jarositische Material wird durch die Leitung 128 abgezogen, und die Lösung wird durch die Leitung 129 zu Elektrolysezellen 130 geleitet. Das jarositische Material kann nach einer alternativen Verfahrensweise entweder zu der ersten oder der zweiten Auslaugstufe zur Entfernung von irgendwelchen darin vorhandenen Kupfer geleitet werden. In einem solchen Fall wird der jarositische Niederschlag aus dem Verfahren mit dem unlöslichen Rückstand entfernt.

Die Lösung in den Zellen 130 wird elektrolysiert unter Bildung von metallischem Kupfer und regenerierter Schwefelsäure. Metallisches Kupfer wird bei 131 entfernt, und die regenerierte Schwefelsäurelösung, die in der ersten und in der zweiten Auslaugstufe benutzt werden kann, wird durch die Leitung 107 abgezogen.

Die nach dem Verfahren der Erfindung gebildeten Substanzen x-Bornit und Idait bieten einen erheblichen Vorteil bei Verwendung von Eisen-III-chlorid und / oder Kupfer-II-chlorid als Auslaugmittel. Wesentlich mehr Kupfer kann aus x-Bornit



oder Idait als aus Chalkopyrit während einer gegebenen Zeitspanne ausgelaugt werden. Die Tabelle X enthält die Bedingungen und Ergebnisse für das Auslaugen von x-Bornit und Chalkopyrit unter Atmosphärendruck unter Verwendung von Eisen-III-chlorid und Kupfer-II-chlorid, gemeinsam mit Natrium-chlorid, das in der Weise wirkt, daß Kupfer-I-chlorid in Lösung gehalten wird, und die Reaktion zu unterstützen scheint.

Tabelle X

Bedingungen und Ergebnisse für das Auslaugen unter Atmosphärendruck und Anwendung von Eisen-III-chlorid und Kupfer-II-chlorid.

A.

Reaktionsbedingungen

Temperatur: Etwa 110°C

Druck: Atmosphärendruck

G  $\text{FeCl}_3$  / G sulfidiertes Erz: 1

G  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  / G sulfidiertes Erz: 0,2

G  $\text{H}_2\text{O}$  / G sulfidiertes Erz: 2,8

Zusammensetzung des sulfidiertes Erzes: Mittels nasser Chemi-

scher Analyse - 26,23 % Cu

25,14 % Fe und 38,00 % S.

Mittels Röntgenbeugungsanalyse - 4 % Chalkopyrit,

etwa 2 % Bornit, etwa 4 % Idait,

Rest x-Bornit und Pyrit.

- 32 -

B.

Auslaugteste mit sulfidiertem Erz

Test Nr.	g NaCl/ g Erz	Reak- tions- zeit Stunden	Gew.-% löslich ge- machtes Material		Materialrest ( Gew. - % )	
			Cu	Fe	Cu	Fe
1	0,8	0,5	98,7	14,5	105,6	102,7
2	0,8	0,25	98,8	17,2	101,8	95,5
3	1,0	0,25	99,4	26,2	89,4	92,4

Anmerkung: Der Rückstandskuchen wurde durch erneutes Auf -  
schlännen mit verdünnter Salzsäure gewaschen.

C.

Auslaugteste mit Chalkopyriterz

Test Nr.	g NaCl/ g Erz	Reak- tions- zeit Stunden	Gew.-% löslich ge- machtes Material		Materialrest ( Gew. - % )	
			Cu	Fe	Cu	Fe
4	1,0	0,25	51,3	44,2	108,5	93,8
5	0,8	0,25	51,6	46,5	108,8	99,4

Der Tabelle X ist die schnelle Geschwindigkeit der Lösungs-

reaktion bei x-Bornit zu entnehmen. In 15 Minuten waren mehr als 98,5 % Kupfer löslich gemacht worden. Unter den gleichen Bedingungen waren nur 51 % Kupfer in dem Chalkopyrit aus - gelaugt worden.

Der vorstehenden ausführlichen Beschreibung ist zu entnehmen, daß die Erfindung ein Mittel für die Anwendung hydrometallurgischer Verfahren zur Gewinnung von metallischem Kupfer aus Kupfereisensulfiderzkonzentraten zur Verfügung stellt, wodurch konventionelle pyrometallurgische Verfahren ersetzt werden können und eine Luftverschmutzung entfällt, die mit der Bearbeitung solcher Erzkonzentrate verbunden ist. Die Erfindung liegt auch in der Entwicklung eines Verfahrens zur Behandlung von Kupfereisensulfiderzkonzentraten, durch das die Kupfereisensulfide, insbesondere Chalkopyrit, einem Auslaugen bei hydrometallurgischen Verfahren leichter zugänglich gemacht werden.

#### Patentansprüche

Patentansprüche

1. Verfahren zur Umwandlung von Kupfereisensulfiderzkonzentraten für die hydrometallurgische Herstellung von metallischem Kupfer in ein Material, das gegenüber einem Auslaugen leichter zugänglich ist, dadurch gekennzeichnet, das Schwefeldampf mit den Erzkonzentraten unter Bildung von x-Bornit umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzkonzentrate hauptsächlich aus Chalkopyriterzkonzentraten oder Borniterzkonzentraten bestehen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das x-Bornit weiterhin mit Schwefeldampf unter Bildung von Idait umgesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefeldampf bei einem Partialdruck in dem Bereich von etwa 200 bis etwa 760 mm Hg gehalten wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur in dem Bereich von etwa 440 bis etwa 530°C gehalten wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion für mindestens etwa 6 Minuten durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe des Auslaugens der Erzkonzentrate mit einer Chloridauslauglösung, die Eisen-III-chlorid und Kupfer-II-chlorid enthält, durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe des Auslaugens der Erzkonzentrate mit einer Sulfatauslauglösung, die Schwefelsäure und Sauerstoff enthält, durchgeführt wird.

9. Verfahren zur Bearbeitung von Kupfereisensulfiderzkonzentraten für die hydrometallurgische Herstellung von metallischem Kupfer, wobei im wesentlichen das gesamte Kupfer in den Kupfereisensulfiden löslich gemacht wird, dadurch gekennzeichnet, daß (a) Schwefeldampf mit den Erzkonzentraten unter Bildung eines Reaktionsprodukts, das hauptsächlich aus  $\alpha$ -Bornit und Pyrit besteht, umgesetzt wird, (b) das Reaktionsprodukt von der Stufe (a) ausgelaugt wird, um den größten Teil des Kupfers in dem Reaktionsprodukt löslich zu machen, (c) der feste Rückstand von der Stufe (b) zu einer Teilchengröße von mindestens unter 0,074 mm zerkleinert wird und (d) der zerkleinerte Rückstand von der Stufe (c) ausgelaugt wird, um im wesentlichen das gesamte Restkupfer in dem Reaktionsprodukt löslich zu machen.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Auslaugen in den beiden Stufen (b) und (d) mit einer Schwefelsäurelösung unter oxidierenden Bedingungen durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzkonzentrate im wesentlichen aus Chalkopyriterzkonzentraten bestehen.
12. Verfahren nach Anspruch 9, 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefeldampf in der Stufe (a) bei einem Partialdruck von mindestens etwa 200mm Hg gehalten wird, und die Reaktionstemperatur für die Stufe (a) in dem Bereich von etwa 440 bis etwa 530°C gehalten wird.
13. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Auslaugen mit einer Eisen-III-chlorid-Kupfer-II-chlorid-Lösung vorgenommen wird.
14. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung, die das gelöste Kupfer enthält, oxidiert wird, um Eisen aus der Lösung auszufällen, und

die Lösung, aus der das Eisen ausgefällt worden ist, unter Bildung von metallischem Kupfer und Regenerierung von Schwefelsäurelösung für die Wiederverwendung in den Auslaugstufen elektrolysiert wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung, die das löslich gemachte Kupfer enthält, mit Zementkupfer umgesetzt wird, um den pH-Wert der Lösung auf mindestens 1,5 zu erhöhen, und daß Sauerstoff und Natriumhydroxid der Lösung zugegeben werden, um das Eisen in der Form von jarositischem Eisenoxidsulfat auszufällen.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsstufe bei einer Temperatur von mindestens etwa 115°C und bei einem Sauerstoffpartialdruck von etwa 4,9 at durchgeführt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 14, 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß nur die Lösung, die löslich gemachtes Kupfer von der Stufe (b) enthält, in der betreffenden Stufe oxidiert wird, und die Lösung, die das löslich gemachte Kupfer von der Stufe (d) enthält, gemeinsam mit der regenerierten Schwefelsäurelösung zu der Stufe (b) zurückgeführt wird.
18. Verfahren zur hydrometallurgischen Herstellung von metallischem Kupfer aus Kupfereisensulfiderzkonzentraten, die hauptsächlich Chalkopyrit enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß (a) die Erzkonzentrate mit Schwefeldampf bei einem Partialdruck von mindestens etwa 200 mm Hg und bei einer Temperatur in dem Bereich von etwa 460 bis etwa 500°C für mindestens 6 Minuten unter Bildung eines körnigen Reaktionsprodukts umgesetzt werden, das hauptsächlich aus x-Bornit und Pyrit besteht, (b) das Reaktionsprodukt von der Stufe (a) mit einer Schwefelsäure-

lösung unter oxidierenden Bedingungen unter Bildung einer Aufschlammung ausgelaugt wird, die Schwefel, feste Stoffe, überschüssige Schwefelsäure, Kupfersulfat und Eisen-II-sulfat enthält, wodurch der größte Teil des Kupfers in dem Reaktionsprodukt der Stufe (a) löslich gemacht wird, (c) der Schwefel und die festen Stoffe in der Aufschlammung der Stufe (b) von der Lösung getrennt werden, die Kupfersulfat, Eisen-II-sulfat und überschüssige Schwefelsäure enthält, (d) die festen Stoffe und der Schwefel von der Stufe (c) zu einer Teilchengröße von mindestens etwa unter 0,074 mm zerkleinert werden, (e) die zerkleinerten festen Stoffe und der Schwefel von der Stufe (d) mit einer Schwefelsäurelösung unter oxidierenden Bedingungen unter Bildung einer Aufschlammung ausgelaugt wird, die Schwefel, feste Stoffe, Kupfersulfat, Eisen-II-sulfat und überschüssige Schwefelsäure enthält, wodurch im wesentlichen das gesamte Restkupfer in dem Reaktionsprodukt der Stufe (a) löslich gemacht wird, (f) der Schwefel und die festen Stoffe in der Aufschlammung der Stufe (e) von der Lösung abgetrennt werden, die Kupfersulfat, Eisen-II-sulfat und überschüssige Schwefelsäure enthält, (g) Zementkupfer mit der Lösung der Stufe (c) umgesetzt wird, um den pH-Wert der Lösung auf mindestens etwa 1,5 zu erhöhen, (h) Natriumhydroxid und Sauerstoff bei einem Partialdruck von mindestens etwa 4,9 at mit der Lösung der Stufe (g) bei einer Temperatur von mindestens etwa 115°C umgesetzt werden, um Eisen in der Form von jarositischem Eisenoxid-sulfat auszufällen, (i) die Lösung, aus der das Eisen ausgefällt worden ist, unter Bildung von metallischem Kupfer und Regenerierung von Schwefelsäurelösung elektrolysiert wird und (j) die Schwefelsäurelösung der Stufe (i) zu der Stufe (a) zusammen mit der Lösung der Stufe (f) zu der Stufe (b) für eine Verwendung beim weiteren Auslaugen zurückgeführt wird.

Dr. Vo/Za

Fig. 2

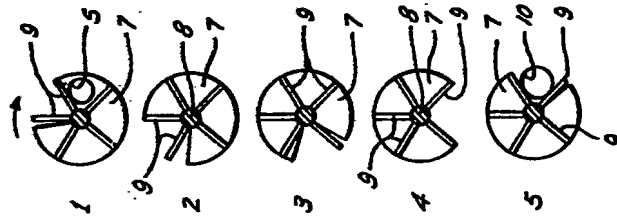
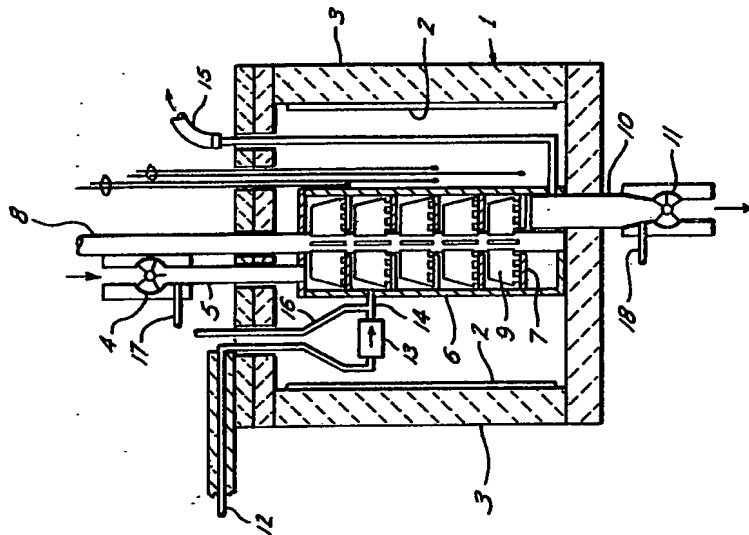


Fig. 1



C22E 1-60 AT:04.06.1974 OF:11.12.1975



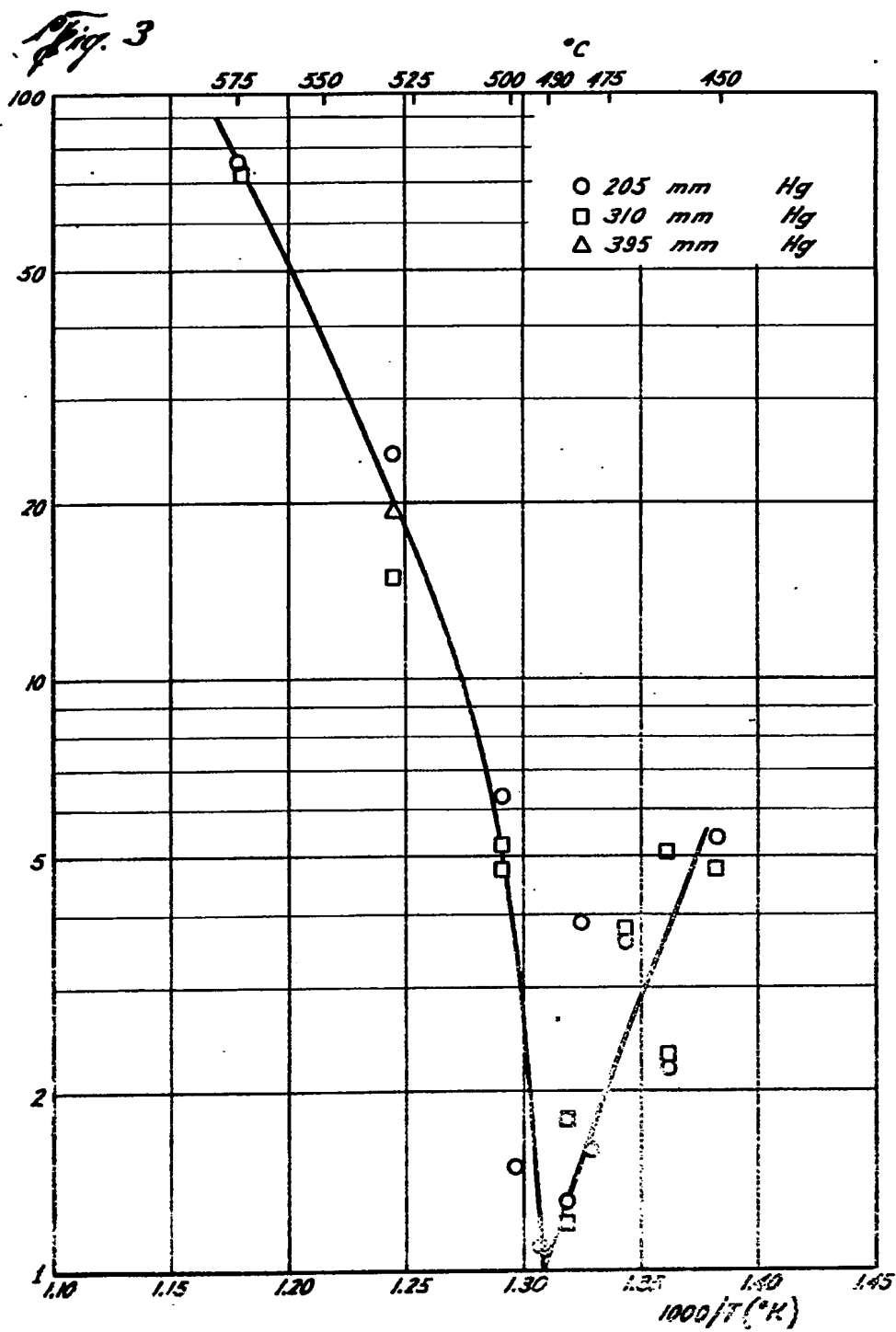


Fig. 4

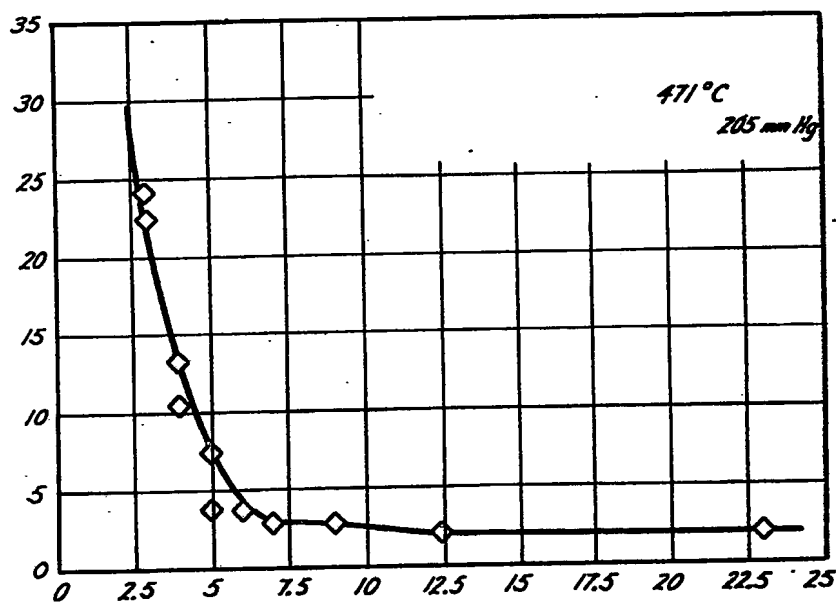
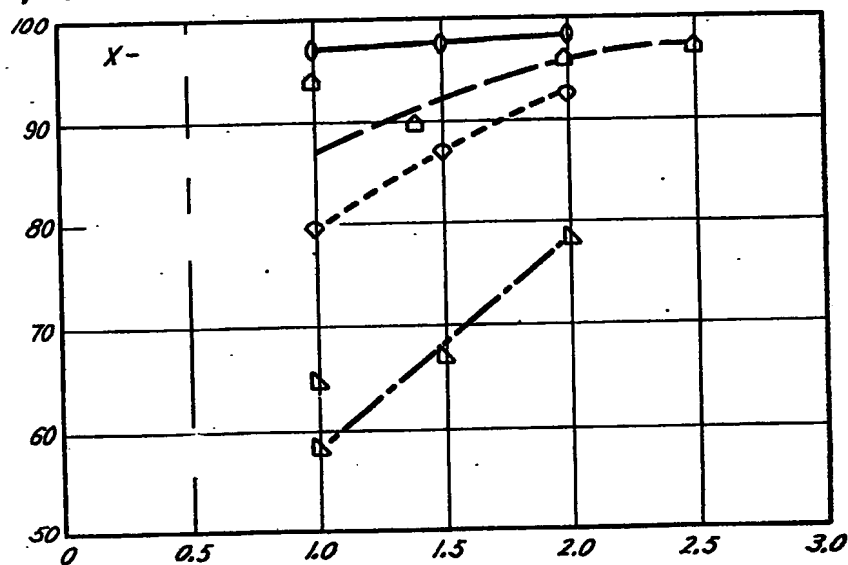


Fig. 5



40 -

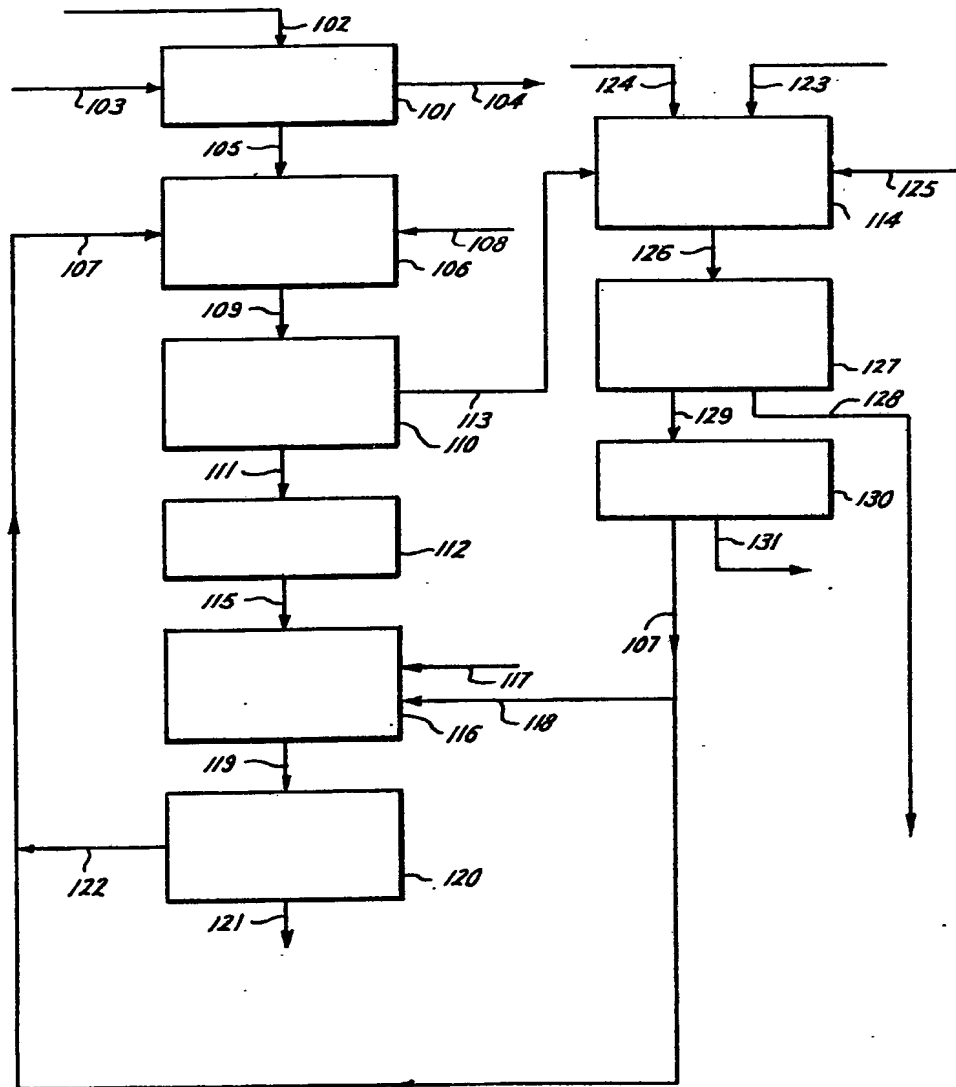


Fig. 6